Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

171. BAND, 2. HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 26. NOVEMBER 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 171 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Wickbold, R., Die Anreicherung sehr kleiner Mengen Kieselsäure durch Ionenaustausch. Mit 3 Textabbildungen 81

Blasius, E., und F. Wolf, Ionenumtausch an Austauschern in wasserähnlichen Lösungsmitteln. Mit 1 Textabbildung 88

Agrawal, S. P., R. C. Aggarwal and T. N. Srivastava, Use of p-Cresotic Acid and its various Derivatives for the Estimation of Thorium and Zirconium 91

Egger, K., Zur Chromatographie von Flavonolaglykonen in einem Chloroform-Essigsäure-Wassergemisch. Mit 1 Textabbildung 96

Mázor, L., und M. K. Pápay, Beiträge zur colorimetrischen Bestimmung des Penicillins in Form des Eisen(III)-hydroxamatkomplexes. Mit 4 Textabbildungen . . . 98

Wilson, R. F., L. J. Baye and J. James, Amperometric Determination of Palladium with 2-(o-Hydroxyphenyl) Benzoxazole. With 1 Figure in the Text 103

Korkisch, J., und M. Osman, Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. V. Solochrome Violet R als Reagens zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Zirkonium. Mit 3 Textabbildungen 107

Ziegler, M., Die Extraktion von Übergangsmetallen als Polyglykol-Oxonium-Komplexe und der Nachweis von Kobalt als Polyäthylenglykol-Rhodano-Kobaltat(II) . . 111

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls A. G., Marl (Kreis Recklinghausen)

Die Anreicherung sehr kleiner Mengen Kieselsäure durch Ionenaustausch*

Von

R. Wickbold

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. Mai 1959)

Kleine Kieselsäurekonzentrationen in Wässern bestimmt man colorimetrisch, wobei man die Silicomolybdänsäure bildet und sie entweder als solche im ultravioletten Spektralbereich mißt oder sie zum Silicomolybdänblau reduziert, dessen Absorption im Sichtbaren gemessen wird. Die Erfassungsgrenze variiert mit der Ausführungsform und der angewendeten Meßeinrichtung, sie dürfte aber allgemein 20 μg/l kaum unterschreiten. Die in modernen Entsalzungsanlagen aufbereiteten Kesselspeisewässer enthalten jedoch Kieselsäure in der Größenordnung von 1—10 μg/l. Ihre Erfassung ist ohne vorherige Anreicherung nicht möglich. Im folgenden wird über ein derartiges Verfahren berichtet.

Nach dem von uns gewählten colorimetrischen Verfahren werden 40 ml Wasserprobe angewendet, die man mit den nötigen Reagentien versieht und auf 50 ml auffüllt. Die oben angegebene Grenze der zuverlässigen Messung bedeutet, daß die 40 ml Wasser etwa 1 μg SiO_2 enthalten sollen. Da wir mit Wässern zu rechnen haben, die zuweilen nur 1 μg SiO_2/l enthalten, hatten wir also eine 20fache Anreicherung anzustreben. Wir bedienten uns des Ionenaustausches und gewannen entschiedene Vorteile gegenüber dem nur auf den ersten Blick einfacheren Eindampfen der Proben. Denn dieses würde eine ziemlich komplizierte Apparatur erfordern, da man Glas als Gerätematerial ausschließen müßte. Bei größeren Probeserien, wie wir sie zu bearbeiten haben, käme man außerdem mit einer solchen Apparatur nicht aus. Der geringe apparative Aufwand für den Ionenaustausch gestattet hingegen, die Zahl der Einheiten dem Bedarf beliebig anzupassen.

Es ist naheliegend, den Ionenaustausch in der Form anzuwenden, wie sie in den großtechnischen Entsalzungsanlagen verwirklicht ist: Man gibt das praktisch nur noch geringe Mengen SiO_2 enthaltende Wasser über einen stark basischen Anionenaustauscher, der in Form der freien Base vorliegt. Anschließend eluiert man die Belegung mit verdünnter Natronlauge. Eine analytische Anwendung ähnlicher Art beschreiben

* Herrn Professor Dr. Robert Klement zum 60. Geburtstag gewidmet.

E. G. BROWN u. T. J. HAYES[1], denen so die Trennung der Kieselsäure von Natriumalginat gelang. Sie konnten die mit der Eluierlösung unvermeidlich eingeschleppten Kieselsäuremengen vernachlässigen, da sie im Vergleich mit den von ihnen zu bestimmenden Konzentrationen noch tragbar waren. In unserem Falle ist die Relation jedoch wesentlich ungünstiger. Wir würden mit der Natronlauge ein Mehrfaches der zu bestimmenden Kieselsäuremengen einbringen. Weiter spricht gegen diese Arbeitsweise, daß die Bindung zwischen Austauscher und Kieselsäure nur locker ist und daß sie anscheinend nicht momentan erfolgt. Die Kieselsäure wird daher nicht — um in der Terminologie der Säulenchromatographie zu sprechen — in einem schmalen Adsorptionsband aufgenommen, sondern verteilt sich mehr diffus in der Säule. Um die quantitative Aufnahme sicherzustellen, muß man daher entweder die Lösung sehr langsam durchgeben oder eine verhältnismäßig große Säule anwenden. Da ein größeres Austauschervolumen aber auch größere Mengen Eluierlösung und Waschwasser bedingen, wird so der angestrebten Anreicherung wieder entgegengewirkt. Wir schlagen daher einen anderen Weg vor.

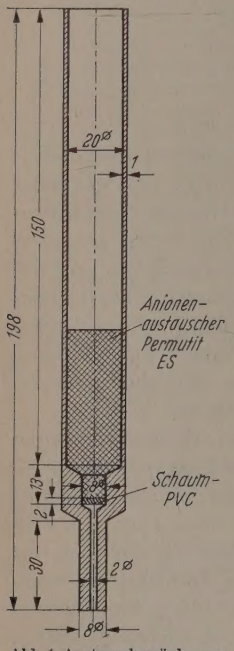


Abb. 1. Austauschersäule zum Anreichern von Kieselsäurespuren. Material: Plexiglas

Wir geben zu der Wasserprobe Flußsäure und bilden so die Fluorokieselsäure H_2SiF_6, die als zweibasische mittelstarke Säure vom Anionenaustauscher sehr fest gebunden wird. Dadurch kommen wir mit wenig Austauscher aus, womit auch die Volumina an Eluierlösung und Waschwasser klein bleiben. Außerdem können wir die Austauschersäule mit hoher Durchflußgeschwindigkeit betreiben. Da wir bei diesem Spurenverfahren ohnehin Glasgeräte ausschließen müssen, bedeutet die Anwendung der Flußsäure keine zusätzliche Belastung. Wir verwenden Filterrohre aus Plexiglas, in denen auf einem kleinen Pfropfen aus PVC-Schaumstoff die Austauscherschicht liegt, und zwar 10 ml des stark basischen Anionenaustauschers Permutit ES. Das Ablaufrohr ist mit einem Gummischlauch verbunden, der einen Quetschhahn trägt. Die Maße der Säule sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Für die festzulegende Vorschrift war zunächst zu prüfen, wieviel Flußsäure man den Wasserproben zusetzen muß. Es war zu erwarten, daß die Bildung der Fluorokieselsäure eine Mindestkonzentration und ihre quantitative Aufnahme in den Austauscher eine Höchstkonzentration

an Flußsäure bedingen. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse der hierzu angesetzten Versuche. Wir verwendeten die bereits beschriebene Säule. Der Austauscher befand sich in der Chloridform. Durch Verdünnen einer Wasserglaslösung mit entkieseltem Wasser bereiteten wir uns ein Wasser, das genau 20 μg SiO_2/l enthielt. Je Versuch wurden hiervon 5 l angewandt.

Tabelle 1. *Aufnahme von Fluorosilicat in einem Anionenaustauscher in Abhängigkeit von der HF-Konzentration*
Filtersäule: 10 ml Permutit ES in der Chloridform; Probelösungen: Je 5 l Wasser mit 20 μg SiO_2/l; Durchflußgeschwindigkeit: 5 l/Std

mg HF/l zugesetzt	μg SiO_2 (als H_2SiF_6) im Austauscher gebunden
20	26— 39
40	82— 94
60	96— 98
80	100—100
140	100—101
200	100—100
300	90— 91
500	60— 72
1000	15— 30

Wie Tab. 1 zeigt, werden je Liter Wasser 80—200 mg Flußsäure benötigt. Die Ergebnisse bestätigen außerdem, daß die Bedingungen bezüglich Austauschervolumen und Durchflußgeschwindigkeit richtig gewählt worden sind.

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen machten wir eine interessante Beobachtung. Das im Austauscher festgelegte Fluorosilicat neigt zu hydrolytischer Zersetzung. Wäscht man den Austauscher mit reinem Wasser, so wird der Komplex nach und nach vollständig zerlegt:

$$H_2SiF_6 + 3\,H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 6\,HF\,.$$

Die Kieselsäure und ein Teil des Fluorids werden ausgewaschen. In unserem Falle kann man zwar auf das Auswaschen der Säule ganz verzichten und damit Kieselsäureverluste vermeiden. Für eine allgemeinere Anwendung, beispielsweise um Kieselsäurespuren neben Phosphat zu bestimmen, schien es uns aber angebracht, den unerwünschten Auswascheffekt etwas näher zu untersuchen. Wir fanden, wie zu erwarten war, daß ein Zusatz von Salzsäure der Hydrolyse entgegenwirkt. Natürlich ist auch hier ein Zuviel zu vermeiden, da sonst das Fluorosilicat durch Chlorid verdrängt wird. Tab. 2 gibt darüber nähere Auskunft.

Tabelle 2. *Behandlung einer Fluorosilicat-Belegung mit salzsauren Waschlösungen*
Filtersäule: 10 ml Permutit ES, Chloridform, mit 100 μg SiO_2 (als H_2SiF_6) belegt. Menge der Waschlösung: 1 l; Durchflußgeschwindigkeit: 5 l/Std

Waschlösung Normalität an HCl	p_H der Waschlösung	μg SiO_2 (als H_2SiF_6) im Austauscher verblieben
0,1	1,07	0
0,01	2,02	15
0,005	2,35	78
0,003	2,55	100
0,002	2,73	100
0,001	3,00	100
0,0006	3,24	100
0,0004	3,40	76
0,0003	3,52	64
0,0002	3,70	6
0,0001	4,00	0

Die Waschlösung ist demnach auf p_H 2,5—3,2 einzustellen. Zweckmäßig wäscht man mit 0,001 n Salzsäure.

Den hydrolytischen Zerfall des Fluorosilicats kann man andrerseits heranziehen, um die Kieselsäure wieder aus dem Austauscher herauszulösen. Wir fanden, daß hierzu eine gesättigte Borsäurelösung noch besser geeignet ist als Wasser allein, weil damit die primär gebildete Flußsäure zu Fluoroborsäure gebunden wird. Die Bruttoreaktion auf dem Austauscher wäre demnach zu formulieren:

$$2\,H_2SiF_6 + 3\,H_3BO_3 \rightarrow 3\,HBF_4 + 2\,SiO_2 + 5\,H_2O\,.$$

Es ist zweckmäßig, die Borsäurelösung einige Zeit auf den Austauscher einwirken zu lassen. Man kommt dann mit wenig Eluierlösung und wenig Waschwasser aus.

Eluat und Waschwasser werden mit den zur Anfärbung notwendigen Reagentien auf 50 ml aufgefüllt. Wenn man von 1 l Probe ausgegangen ist, hat man damit die gewünschte 20fache Anreicherung erzielt. Da man auch ohne größere zeitliche Belastung mehr Probe anwenden kann, läßt sich die Anreicherung wenn nötig noch weiter treiben.

Der apparative Aufwand ist gering. Wir ließen uns 6 Plexiglassäulen aus Vollmaterial drehen, so daß wir eine Serie von 6 Proben parallel bearbeiten können. Hochgestellte Flaschen aus Polyäthylen nehmen die Proben auf. Sie sind mit Polyäthylenrohren und Stopfen mit den Filtersäulen verbunden. Das Wasser läuft durch Heberwirkung den Filtern zu. Den Durchfluß regelt man am Questschhahn der Säulen.

Auf das colorimetrische Verfahren, das an die Anreicherung anschließt, soll hier nicht weiter eingegangen werden. Wir arbeiten nach der von F. G. Straub u. H. A. Grabowski[3] veröffentlichten Methode.

Besondere Sorgfalt muß auf die Reinigung des Austauschers und der Reagentien gelegt werden. Hierzu sollen einige Einzelheiten mitgeteilt werden.

1. Reinigung des Austauschers

Die offenbar bei der Herstellung in den Anionenaustauscher hineingelangten kleinen Kieselsäuremengen müssen vor der ersten Inbetriebnahme gründlich herausgelöst werden, da sie sonst über viele Analysen hinweg Anlaß zu erhöhten Blindwerten geben. Wir lassen 24 Std lang normale Flußsäure einwirken, waschen kurz aus und lassen weitere 24 Std mit gesättigter Borsäurelösung stehen. Dann wird gründlich ausgewaschen. Die langen Einwirkungszeiten sollen gewährleisten, daß auch das Innere der Körper, das nur durch Diffusion zugänglich ist, durchgreifend entkieselt wird. Nach unseren bisherigen Erfahrungen wird auf diese Weise der Austauscher absolut blindwertfrei.

2. Entkieseltes Wasser

In Jenaer Glasgeräten destilliertes Wasser enthält etwa 30 μg SiO_2/l, das in unserem Laboratorium zur Verfügung stehende entsalzte Wasser kann bis zu 10 μg SiO_2/l enthalten. Es empfiehlt sich daher, das zum Ansetzen der Lösungen, insbesondere aber das zur Kontrolle des Reagentienblindwertes benötigte Wasser

völlig zu entkieseln. Wie schon weiter oben ausgeführt wurde, eignet sich hierzu ein stark basischer Anionenaustauscher in Form der freien Base, sofern die Säule ausreichend dimensioniert ist. Wir geben unser entsalztes Wasser über ein Filter, das 300 ml Permutit ES enthält. Die Durchflußgeschwindigkeit halten wir bei etwa 1 l/Std und können so zwischen zwei Regenerationen einige Kubikmeter völlig entkieseltes Wasser herstellen.

3. Die Reinigung der Flußsäure

Obwohl die Lieferfirmen für analysenreine Flußsäure 40% einen relativ hohen Grenzwert für Fluorokieselsäure (0,25 bzw. 0,15%) angeben, ist der tatsächliche Gehalt sehr viel niedriger. Mit einer eigens hierzu ausgearbeiteten Methode fanden wir in einer Sendung 40 mg SiO_2/kg = 0,01% H_2SiF_6. Für unsere Zwecke ist diese Menge jedoch noch zu hoch. Wir würden damit je Liter Wasserprobe 15 μg SiO_2

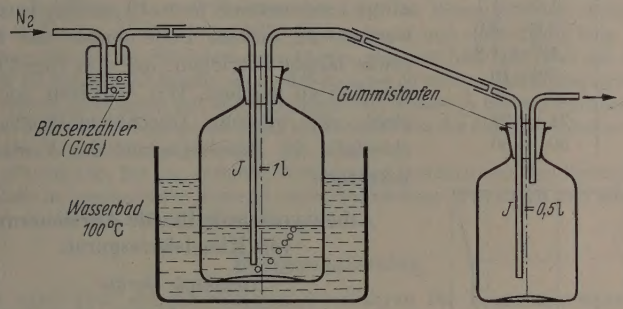


Abb. 2. Flußsäure-Destilliergerät aus Polyäthylen

einschleppen, also mehr, als normalerweise die Probe selbst enthält. Daher sahen wir eine Reinigung durch Destillation vor. Es gelang uns, mit einfachen Mitteln eine Destillationsapparatur zu erstellen, die in Abb. 2 wiedergegeben ist. Sie wurde aus handelsüblichen Polyäthylenspritzflaschen zusammengebaut. In ihr wird eine auf 36% HF eingestellte Säure im lebhaften Stickstoffstrom destilliert. Die Destillationsblase steht in einem siedenden Wasserbad. Die als Blase dienende Flasche und das abgehende Rohr sind mit einem Tuch zur Wärmeisolierung umwickelt. Diese einfache Apparatur hat allerdings keine große Leistung und eine relativ geringe Trennwirkung. Bei einem Stickstoffstrom, den man am Blasenzähler so einstellt, daß man zwar noch einzelne Blasen sieht, sie aber nicht mehr zählen kann, destillieren in 8 Std etwa 100 g Säure über. Wenn etwa die Hälfte der eingesetzten Menge übergegangen ist, bricht man ab. Den Blaseninhalt, in dem sich die Fluorokieselsäure anreichert, verwendet man für andere Zwecke, während das Destillat ein zweites Mal destilliert wird. Hierbei wird wiederum nur die Hälfte übergetrieben. Durch diese doppelte Destillation gelang es uns, den Ausgangsgehalt von 40 über 8 auf 1 mg SiO_2/kg zu senken. Mit der über mehrere Tage laufenden Prozedur stellen wir uns jeweils einen Jahresbedarf her. Diese zusätzliche, über die ganze Zeit gesehen aber tragbare Arbeit müssen wir einstweilen in Kauf nehmen, da unsere Bemühungen, einschlägige Firmen für die Herstellung einer hochgereinigten Flußsäure zu gewinnen, bis jetzt erfolglos geblieben sind.

Das von H. Stegemann[2] mitgeteilte Verfahren zur Gewinnung siliciumfreier Flußsäure dürfte, sofern gasförmiger Fluorwasserstoff zur Verfügung steht, ebenfalls geeignet sein. Eigene Erfahrungen hierzu liegen jedoch nicht vor.

Tab. 3 gibt einige Ergebnisse wieder, die wir bei der Untersuchung gestellter Wässer fanden.

In dem uns interessierenden Bereich von 1—10 μg SiO_2/l kann man also mit etwa $\pm$ 10% Fehler rechnen. Der parallel zu den Versuchen mit 1 l entkieseltem Wasser gelaufene Blindversuch ergab 1,5 μg SiO_2/l. Er wurde bei den Bestimmungen in Abzug gebracht.

Tabelle 3. *Belegzahlen für das Anreicherungsverfahren*

μg SiO_2/l gegeben	μg SiO_2/l gefunden
1	1,0— 1,1
3	2,8— 3,0
5	4,6— 4,8
10	9,6—10
20	20 —20
25	24 —25
50	50 —50

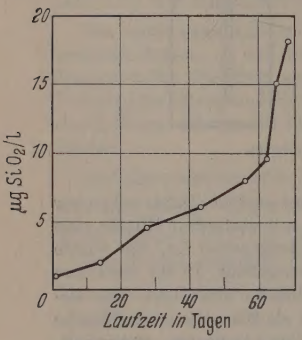


Abb. 3. Überwachung eines technischen Mischbettfilters bis zum Durchbruch der Kieselsäure

Schließlich sei in Abb. 3 eine praktische Anwendung, und zwar die analytische Überwachung eines technischen Mischbettfilters gezeigt.

Normalerweise bricht man den Filterlauf ab und regeneriert, wenn 10 μg SiO_2/l erreicht werden. In diesem Falle wurde das Filter etwas länger betrieben, um den Durchbruch deutlich zu machen. Wir erhielten, wie man sieht, eine typische Durchbruchskurve, die ebenfalls die Brauchbarkeit des Verfahrens bestätigt.

Arbeitsvorschrift für die Anreicherung von Kieselsäurespuren

Benötigte Geräte

Austauschersäulen aus Plexiglas (siehe Text), mit je 10 ml eines stark basischen Anionenaustauschers, z. B. Permutit ES.

Polyäthylenflaschen, 5 l Inhalt; desgl. 50 ml Inhalt.

Reagentien

Entkieseltes destilliertes bzw. entsalztes Wasser (siehe Text).

5%ige Salzsäure, durch Destillation einer auf 20% gestellten Säure p.a. und Verdünnen mit entkieseltem Wasser hergestellt. In Polyäthylenflaschen aufzubewahren.

Etwa 1 n Flußsäure. Durch doppelte Destillation (siehe Text) wird eine 36%ige Säure erhalten, von der 56 g auf 1000 g mit entkieseltem Wasser verwogen werden.

Gesättigte Borsäurelösung. Man löst 50 g Borsäure p.a. (H_3BO_3) in 1000 ml entkieseltem Wasser und gießt vom ungelöst bleibenden Rest ab.

Arbeitsweise

Erste Inbetriebnahme der Austauschersäule (siehe auch Text). Man spült 10 ml des in Wasser gequollenen Anionenaustauschers in die Säule, senkt den Flüssigkeitsspiegel bis zur Oberfläche des Austauschers und gibt 50 ml 1 n Flußsäure in die Säule. Bei langsamem Durchfluß ($\sim$ 1 Tropfen/sec) wird bis auf 1 cm oberhalb des Austauschers abgelassen. Dann schließt man den Quetschhahn und läßt für 24 Std stehen. Danach wäscht man mit 200 ml entkieseltem Wasser nach. In der gleichen für die Flußsäure beschriebenen Weise gibt man 50 ml Borsäurelösung auf, läßt

teilweise durchlaufen und beläßt den Rest ebenfalls 24 Std in der Säule. Schließlich wäscht man mit 500 ml entkieseltem Wasser aus. Der Austauscher muß noch in die Chloridform gebracht werden (siehe unten).

Regeneration der Säule (des Austauschers). Man gibt 50 ml 5%ige Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von 3—5 Tropfen/sec über die Säule und wäscht mit 200 ml entkieseltem Wasser nach.

Vorbereitung der Wasserprobe. In einer Polyäthylenflasche gibt man zu einer Wasserprobe von 1 l etwa 7,5 g 1 n Flußsäure und mischt durch Schütteln. Werden mehrere Liter Wasser eingesetzt, so ist der Zusatz an Flußsäure entsprechend zu erhöhen.

Anreicherung der Kieselsäure. Aus der Polyäthylenflasche läßt man die Lösung in die Austauschersäule fließen. Mit dem Quetschhahn wird die Durchflußgeschwindigkeit so geregelt, daß 1 l in etwa 20—25 min durchläuft. Der Ablauf wird verworfen.

Eluieren der Kieselsäure. Man läßt die Säule völlig leerlaufen. Dann schließt man den Quetschhahn, gibt 5 ml Borsäurelösung auf das Filter, rührt die Austauschermasse in der Lösung mit einem PVC-Stäbchen auf und spült dieses kurz mit entkieseltem Wasser ab. Nachdem man 15 min gewartet hat, läßt man das Eluat in eine 50 ml Polyäthylenflasche ab, an der man bei 50 ml eine Marke angebracht hat. Man wäscht gleichzeitig mit 30 ml entkieseltem Wasser in kleinen Portionen nach. Das etwa 35—40 ml betragende Eluat wird nach einem der üblichen colorimetrischen Verfahren angefärbt und gemessen.

Aufbewahrung. Bis zur nächsten Bestimmung bewahrt man den Austauscher in der Säule im regenerierten Zustand unter entkieseltem Wasser auf und schließt die Säule mit einem Gummistopfen.

Zusammenfassung

Es wird über ein Anreicherungsverfahren für Kieselsäurespuren aus technisch entsalztem Wasser berichtet. Man bildet die Fluorokieselsäure und bindet sie an einen Anionenaustauscher. Durch Umsetzung mit Borsäure wird die Kieselsäure aus dem Komplex und damit aus dem Austauscher freigesetzt. Sie kann im Eluat, nunmehr stark angereichert, in üblicher Weise colorimetrisch bestimmt werden.

Literatur

[1] Brown, E. G., u. T. J. Hayes: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 522; vgl. diese Z. **147**, 389 (1955). — [2] Stegemann, H.: Diese Z. **154**, 267 (1957). — [3] Straub, F. G., u. H. A. Grabowski: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 574 (1944).

Dr. R. Wickbold, Chemische Werke Hüls A.-G., Marl, (Kreis Recklinghausen)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

Ionenumtausch an Austauschern in wasserähnlichen Lösungsmitteln*

Von

E. Blasius und F. Wolf

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 26. Mai 1959)

Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung schwer zugänglicher Säuren, Basen und Salze ist der quantitative Ionenumtausch mit Hilfe von Austauschern auf Kunstharzbasis[1]. So wurden auf diesem Wege zuerst von Klement eine Reihe von Säuren und Salzen hergestellt[8]. Die Vorteile der Methode liegen vor allem in den milden Arbeitsbedingungen und dem Reinheitsgrad der erhaltenen Verbindungen.

Bisher wurde der quantitative Ionenumtausch nur in wäßriger Lösung bzw. in gemischtwäßrigen Lösungsmitteln vorgenommen. Wasserähnliche Lösungsmittel in reiner Form fanden nur in wenigen Fällen, meist für die Trennung von Ionen, Verwendung[7,9,11,12]. In wasserähnlichen Lösungsmitteln ist die Lage der Ionengleichgewichte zwischen Austauscher und Lösung, soweit bisher ermittelt, häufig eine andere als in wäßriger Lösung; oft ist sie stärker differenziert[2,6,10].

In der vorliegenden Arbeit wird über den quantitativen Ionenumtausch zur präparativen Darstellung wasserempfindlicher Salze berichtet, wobei nur wasserfreie nichtwäßrige Lösungsmittel verwendet werden dürfen. Als Beispiel sei die Darstellung des Li-Acetamids aus Na-Acetamid durch Übergabe über einen Kationenaustauscher in der Li-Form beschrieben. Als Lösungsmittel dienen Acetamid und sein Derivat Methylacetamid.

Acetamid besitzt ein großes Lösungsvermögen für organische und anorganische Substanzen. Es unterliegt einer Eigendissoziation nach

$$2\,CH_3CONH_2 = CH_3CONH_3^+ + CH_3CONH^-$$

und besitzt hierdurch ein geringfügiges elektrisches Eigenleitvermögen, welches auch nach extremer Reinigung vorhanden bleibt[13]. Untersuchungen der Leitfähigkeit zeigen ferner, daß z. B. Na-Acetamid, welches in Acetamid gelöst ist, völlig dissoziiert vorliegt[13]. Entsprechend verhält sich auch Methylacetamid[3,4]. In diesen Lösungsmitteln sind die

* Herrn Professor Dr. Robert Klement zum 60. Geburtstag gewidmet.

verwendeten Austauscher beständig. Weiterhin läßt sich das Gelwasser ersetzen, wobei man zweckmäßig als Zwischenmedium Dioxan verwendet[14].

Als Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien kamen handelsübliche analysenreine Präparate zur Verwendung. Sie wurden noch einer Hochreinigung, die sich im wesentlichen auf die Entfernung des Wassers beschränkte, unterzogen.

Als Austauscher wurde Permutit RS, ein stark saurer Kationenaustauscher auf Polystyrolbasis mit Sulfonsäuregruppen benutzt. Die Verdrängung des Wassers erfolgte durch mehrfaches Behandeln mit wasserfreiem Dioxan, das über metallischem Calcium getrocknet wurde. Zur Kontrolle des Wassergehaltes diente Karl-Fischer-Lösung. Anschließend wurde das Dioxan durch das zur Anwendung kommende Lösungsmittel ersetzt. Die Reinigung des Acetamids und Methylacetamids erfolgte durch wiederholtes Destillieren und Umkristallisieren[13]. Na- Acetamid wurde unter leichter Abwandlung der bisher beschriebenen Methoden[5,13], hergestellt.

Vorbedingung für einen sinnvollen Einsatz der Austauscher im Säulenverfahren ist die Kenntnis der Lage der Gleichgewichte. Diese wurde im abgeschlossenen System (batch-Verfahren) ermittelt. Hierzu wurde der entsprechend vorbehandelte Austauscher in der Li-Form mit einer Lösung von Na-Acetamid in Acetamid bzw. Methylacetamid bis zur Einstellung des Gleichgewichtes geschüttelt. Allgemein ergab sich, daß bei Anwendung von reinem Methylacetamid nur ein geringer Umtausch eintritt. Beim Lösungsmittelgemisch aus Acetamid und Methylacetamid im Volumenverhältnis 1 : 1 erfolgt der Umtausch in etwas größerem Maße. Am günstigsten liegt das Gleichgewicht bei Anwendung reinen Acetamids.

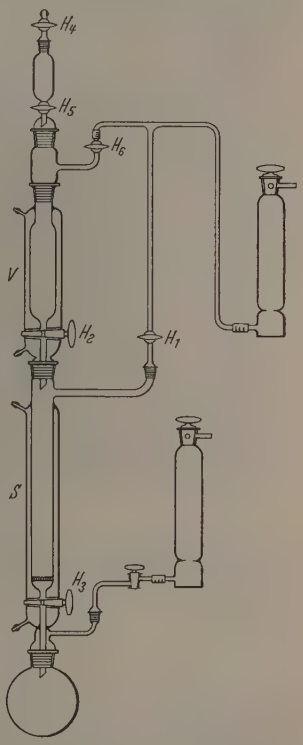


Abb. 1. Heizbare Säule mit Zubehör

Für die präparative Darstellung wurde eine besonders konstruierte heizbare Säule verwendet. Aus Gründen der besseren Handhabung diente als Lösungsmittel ein Gemisch von Acetamid und Methylacetamid zu gleichen Volumenteilen. Dieses Gemisch war bis zu 30—40°C flüssig. Die Menge an Austauscher in der Säule betrug etwa 100 ml, das sind im trockenen Zustand etwa 55 g. An Na-Acetamid kamen 2,55 g zur Anwendung, die in 50 ml des Lösungsmittels gelöst wurden. Als Arbeitstemperatur wurde 50°C gewählt. Die Menge des insgesamt angewendeten Lösungsmittels betrug 300 ml. Diese durchliefen die Säule mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 30—40 ml je Stunde.

Die Austauschersäule (Abb. 1) ist durch einen Thermostaten heizbar und besteht aus der eigentlichen Säule (Länge 40 cm, Durchmesser 2,5 cm) mit heizbarer Fritte

und Schliffhahn sowie einem ebenfalls heizbaren Vorratsgefäß V und einem Zwischenstück auf welches wahlweise ein Tropftrichter oder ein Schliffstopfen aufgesetzt werden konnte. Um beim Austausch Tropftrichter gegen Schliffstopfen die Luftfeuchtigkeit fernzuhalten, wurde durch den oberen Trockenturm, bei geöffnetem Hahn H_6 und geschlossenen Hähnen H_1 und H_2, Stickstoff eingeleitet. Am oberen und unteren Ende der Säule befinden sich durch Trockentürme gesicherte Anschlüsse zum Druckausgleich. Hahn H_3 regelt die Durchflußgeschwindigkeit; durch Hahn H_2 kann aus dem Vorratsgefäß Lösung nachlaufen, hierbei muß Hahn H_1 geöffnet sein. Aus dem Tropftrichter auf dem Zwischenstück kann beim Öffnen von H_4, H_3 und H_6 Lösung oder Lösungsmittel in das Vorratsgefäß nachlaufen. Hierzu ist H_4 mit einer Stickstoffbombe verbunden. Die Hähne H_2 und H_3 werden durch Federn mechanisch festgehalten und in den Schliff gedrückt, damit ein Lockern oder Herausdrücken durch das Lösungsmittel verhindert wird.

Das Eluat aus der Säule wurde im Vakuum zur Entfernung der Lösungsmittel eingeengt, der zurückbleibende Rückstand mehrfach mit heißem Dioxan gewaschen und anschließend einer Elementaranalyse unterzogen, außerdem wurden IR-Spektren aufgenommen. Hierbei zeigte sich, daß ein Teil des erhaltenen Produktes wie erwartet aus Lithium-Acetamid (52%) und der Rest aus Lithium-Acetat bestand.

Es ist demnach ein quantitativer Ionenumtausch vor sich gegangen, jedoch sekundär ein Teil des gebildeten Li-Acetamids zu Li-Acetat umgesetzt worden. Das hierzu notwendige Wasser könnte aus dem Acetamid unter Nitrilbildung entstanden sein[13], wozu — berechnet auf die Ausgangsmenge — bereits ein Wassergehalt von weniger als 1 mg/ml Lösungsmittel ausreichend wäre. Die Versuche werden auch unter Verwendung anderer Lösungsmittel fortgesetzt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Jander, danken wir für Diskussion des Themas und freundliche Unterstützung.

Literatur

[1] Blasius, E.: Chromatographische Methoden, Enke-Verlag, 1958. — [2] Bonner, O. D., u. J. C. Moorefield: J. physic. Chem. **58**, 555 (1954). — [3] Dawson, L. R., E. D. Wilhoist, R. R. Holmes u. P. G. Sears: J. Amer. chem Soc. **79**, 3004 (1957). — [4] Dawson, L. R., E. D. Wilhoist u. P. G. Sears: J. Amer. chem. Soc. **78**, 1569 (1956). — [5] Grüttner, B.: Z. anorg. Chem. **270**, 223 (1952). — [6] Horne, R. A., R. H. Holm u. M. D. Meyers: J. physic. Chem. **61**, 1661 (1957). — [7] Keenan, C. W., u. W. J. McDowell: J. Amer. chem. Soc. **75**, 6348 (1953); **78**, 2065 (1956). — [8] Klement, R.: Z. anorg. allg. Chem. **260**, 267 (1949). — [9] Sansoni, B.: Angew. Chem. **66**, 330 (1954). — [10] Sansoni, B.: Angew. Chem. **66**, 595 (1954); vgl. diese Z. **147**, 48 (1955). — [11] Sansoni, B.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 161 (1953). — [12] Sansoni, B.: Z. Naturforsch. **11b**, 117 (1956); vgl. diese Z. **153**, 278 (1956). — [13] Winkler, G.: Dissertation D 83, Techn. Univ. Berlin, 1957. — [14] Wolf, F.: Diplom-Arbeit, Techn. Univ. Berlin, 1959.

Dr. E. Blasius, Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstraße 34 (Chemiegebäude)

Use of p-Cresotic Acid and its various Derivatives for the Estimation of Thorium and Zirconium

By
S. P. Agrawal, R. C. Aggrawal and T. N. Srivastava

(Received June 15, 1959)

In a previous communication[9] it has been shown that o-cresotic acid can be used for the estimation of Th and Zr. In the present investigation p-cresotic acid (3-methyl- 6 hydroxy benzoic acid) and its various derivatives have been employed for these estimations. The results are on the whole analogous to those obtained with o-cresotic acid.

A survey of the literature on p-cresotic acid as an analytical reagent shows that apart from its use by Deshmukh[5] for the estimation of Th, no other work appears to have been done on this acid. Although Datta and coworkers[4] have employed salicylic acid, 1-hydroxy-2-naphthoic acid and 2-hydroxy-3-naphthoic acid and their nitro, bromo, amino and acetyl derivatives for the estimation of Th and Zr. As a result of the present investigations it has been found that p-cresotic acid and its various derivatives are promising precipitating agents for Th and Zr and when used for the estimation of these ions give results which are as reliable as those obtained with standard methods hitherto known.

Experimental

Starting from p-cresotic acid a number of its derivatives were prepared following the general methods known for salicylic acid and supplementing them where necessary with specific directions given in the literature for p-cresotic acid. The names of the various derivatives together with an outline of the methods used for their preparation are given below:

Nitro-6-hydroxy-m-toluic Acid[7], $HO \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CH_3 \cdot COOH$. The nitro derivative of p-cresotic acid has been prepared by adding 12 g of fuming nitric acid in portions to a solution of p-cresotic acid (15 g in 90% alcohol) well cooled in ice. The brown solution obtained in this way was allowed to stand for about 15 min in ice bath and then poured into water, when a dirty yellow precipitate separated. The precipitate was filtered, washed with cold water till free from the unreacted nitric acid and then recrystallized from hot water, when yellow shining crystals of nitro-p-cresotic acid were obtained (m.p. 168—170°C).

5-Bromo-6-hydroxy-3-methyl-benzoic Acid[2], $HO \cdot (C_6H_2)Br \cdot CH_3 \cdot COOH$. A 15% solution of p-cresotic acid in glacial acetic acid is cooled in ice when a solid mass is obtained which is treated with 18 g of bromine dissolved in glacial acetic acid. The resulting solution which is blue-violet, is kept in ice bath for about 15 min and then poured into a large volume of water, when a voluminous yellow precipitate gets separated which was recrystallized from hot water (m.p. 202°C).

Sulfo-p-cresotic Acid[10], $SO_2OH \cdot C_6H_2OH \cdot CH_3 \cdot COOH$. p-cresotic acid (10 g) was treated with requisite amount of concentrated sulfuric acid to form a paste

which was heated on the sand bath with a slight excess of sulphuric acid till the entire mass solidified. Heating was continued till the whole mass became liquid again and the colour changed to brown. It was then cooled with stirring to check the formation of a hard mass. Water was gradually added to dissolve the resulting mass and then dilute ammonium hydroxide was added until the violet colour changed to yellowish green. Few drops of dilute sulfuric acid were then added and the bulk was reduced by concentration on the water bath. On cooling white shining crystals of the sulfoderivative, highly soluble in water of high melting point were obtained.

5-Methyl-salicylic-o-acetic Acid[8], $HOOC \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COOH$. A reaction mixture consisting of 15 g of p-cresotic acid, 9.5 g of chloro-acetic acid and 60 g of NaOH (dissolved in minimum quantity of water) was refluxed on water-bath for an hour and then acidified with dilute hydrochloric acid. The derivative thus obtained was recrystallised from hot water (m.p. 182—183 °C).

6-Acetoxy-3-methyl-benzoic Acid[1], $CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)COOH$. 20 g of p-cresotic acid, 28 ml of acetic anhydride and about 10 drops of conc. sulphuric acid were taken in a flask and refluxed at low temperature (70—80 °C) for about 30 min. The reaction mixture was then cooled slowly, diluted with water when the precipitate got separated, which was filtered. The product was dissolved in alcohol and then poured into warm water when white shining crystals were obtained on cooling (m.p. 140—142 °C).

6-Benzoyloxy-3-methyl-benzoic Acid[3], $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COOH$. 20 g of p-cresotic acid mixed with about 10 drops of benzoyl chloride was treated with an aqueous solution of NaOH till it was dissolved and the mixture was shaken till the smell of benzoyl chloride disappeared. The precipitate separated on acidification with dilute hydrochloric acid was recrystallised from hot water (m.p. 154—155 °C).

6-Hydroxy-3-methyl-benzoic Acid[6]. *Hydrazone* (p-cresotic acid hydrazone), $HO \cdot C_6H_3(CH_3)COOH \cdot N_2H_4$. p-cresotic acid (10 g) and hydrazine hydrate (5 g) were dissolved separately in alcohol and then mixed. The reaction mixture was warmed on water bath when after some time crystallization started. The compound thus obtained was recrystallized from water when white needle shaped crystals soluble in water were obtained (m.p. 128—130 °C).

Sodium salts of all these reagents (except the sulfo and the hydrazine derivatives) were prepared by treatment with sodium bicarbonate. A 2% aqueous solution of the sodium salts prepared as above were used as precipitating agents in these estimations. The sulfo and the hydrazine derivatives were used in the form of 5% aqueous solution as precipitating agents. Hot aqueous or alcoholic solutions of these reagents may also be used for the precipitation of these ions.

Like o-cresotic acid these reagents besides being useful for the estimation of thorium and zirconium give violet, green and orange-red colouration with Fe^{3+}, Cu^{2+} and UO_2^{2+} ions respectively. With Ce^{4+} and U^{4+} ions these reagents give precipitates which are not quantitative, but reduce quantitatively gold chloride solution to gold. Hence, it is a good method for the estimation of gold.

The characteristic colourations developed by these reagents with Fe^{3+}, Cu^{2+} and UO_2^{2+} ions are certainly due to the formation of complexes. The complexes formed by Fe^{3+}, Cu^{2+} and UO_2^{2+} ions with the sulfo and the acetyl derivatives of p-cresotic acid have been investigated spectrophotometrically and the results will be published later on.

Procedure for the Estimation of Thorium and Zirconium

To aliquot quantities of thorium or zirconium nitrate solutions dilute ammonium hydroxide was added till a slight turbidity appeared, dilute acetic acid was then added till the turbidity just cleared up. About 30—40 ml of the precipitating agent and about 5 ml of 10% ammonium acetate solution were then added. The precipitate was then digested on the water bath for about 15 min, filtered, through No. 42 Whatman's filter paper, washed several times with hot water. The precipitate was dried and then ignited to constant weight and weighed as oxide.

Effect of p_H on the Precipitation of Thorium and Zirconium

Precipitation of Th and Zr were carried out at several p_H values Desired values of p_H were obtained by the addition of requisite quantities of sodium acetate-acetic acid buffer to the experimental solutions after neutralizing them with dilute ammonium hydroxide using congored as indicator. The results are given in Table 1.

From the data given in Table 1 it is clear that satisfactory results are obtained between the p_H range 4.00—5.23. At lower p_H precipitation appears to be incomplete.

Table 1

ThO_2 taken 0.0624 g. ZrO_2 taken 0.0616 g.

p_H	3.09		3.6		4.00		4.27		5.23	
Oxides found in g	ThO_2	ZrO_2	ThO_2	ZrO_2	ThO_2	ZrO_2	ThO_2	ZrO_2	ThO_2	ZrO_2
p-Cresotic acid	0.0480	0.0510	0.0610	0.0520	0.0622	0.0618	0.0623	0.0616	0.0623	0.0615
Nitro-6-hydroxy-3-methyl-benzoic acid	0.0520	0.0528	0.0612	0.0519	0.0623	0.0616	0.0622	0.0615	0.0620	0.0616
5-Bromo-6-hydroxy-3-methyl benzoic acid	0.0450	0.0530	0.0600	0.0520	0.0622	0.0617	0.0624	0.0615	0.0622	0.0614
Sulpho-p-cresotic acid	0.0438	0.0542	0.0610	0.0536	0.0623	0.0618	0.0624	0.0614	0.0624	0.0616
5-Methyl-salicylic-o-acetic acid	0.0524	0.0550	0.0614	0.0538	0.0624	0.0616	0.0623	0.0616	0.0623	0.0620
6-Acetoxy-3-methyl-benzoic acid	0.0600	0.0558	0.0613	0.0540	0.0625	0.0615	0.0624	0.0617	0.0624	0.0616
6-Benzoyl-oxy-3-methyl benzoic acid	0.0600	0.0610	0.0618	0.0610	0.0622	0.0615	0.0624	0.0616	0.0622	0.0614
p-Cresotic acid hydrazone	0.0612	0.0600	0.0618	0.0600	0.0620	0.0616	0.0616	0.0624	0.0623	0.0618

Effect of Foreign Ions

The estimation of Th and Zr was carried out in the presence of a number of foreign ions taken almost in equivalent amounts. Most of the cations like Ca, Ba, Sr, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi, Fe^{2+}, Co, Ni, Mn, Mg, Ce,

Table 2

Reagents	p-Cresotic acid		Bromo-p-cresotic acid		Nitro-p-cresotic acid	
Cations	ThO_2	ZrO_2	ThO_2	ZrO_2	ThO	ZrO_2
	Oxides found g					
Ni	0.0622	0.0617	0.0624	0.0618	0.0625	0.0616
Mn	0.0624	0.0618	0.0622	0.0616	0.0624	0.0617
UO_2^{2+}	0.0624*	0.0616*	0.0622*	0.0618*	0.0624*	0.0615*
Cd	0.0620	0.0615	0.0624	0.0615	0.0622	0.0618
Fe^{3+}	0.0626*	0.0618*	0.0625*	0.0617*	0.0624*	0.0617*
Al	0.0625	0.0616	0.0624	0.0618	0.0622	0.0618
Cu	0.0624*	0.0615*	0.0620*	0.0617*	0.0624*	0.0616*
La	0.0622	0.0616	0.0625	0.0616	0.0623	0.0615
Ca	0.0620	0.0615	0.0624	0.0616	0.0624	0.0616
Cr	0.0624	0.0616	0.0623	0.0620	0.0622	0.0618

* Indicates values obtained on double precipitation.

La etc., could be separated from Th as well as Zr in a single precipitation. But few other ions like Fe^{3+}, UO_2^{2+}, Cu^{2+} required double precipitation. The separation of Th and Zr from Ce^{4+} and Ti^{4+} could be achieved in the same manner as with o-cresotic acid.

Table 3

Taken in g	ThO_2 0.0624	ZrO_2 0.0616	ThO_2 0.0312	ZrO_2 0.0309	ThO_2 0.0125	ZrO_2 0.0123	ThO_2 0.00125	ZrO_2 0.00123
	Oxides found in g							
Reagents								
p-Cresotic acid	0.0624	0.0615	0.0311	0.0308	0.0124	0.0122	0.0013	0.0013
Nitro-p-cresotic acid	0.0622	0.0616	0.0612	0.0609	0.0123	0.0123	0.0012	0.0014
Bromo-p-cresotic acid	0.0623	0.0617	0.0610	0.0610	0.0125	0.0123	0.0013	0.0011

For the sake of brevity the type of results obtained (Table 2) may be illustrated with references to only few reagents.

Sensitivity of the Reagents

The reagents are fairly sensitive in as much as about 10 mg of Th or Zr may be estimated with them. For the sake of brevity again the results obtained with only few reagents are given (Table 3).

Formulae of the Compounds

The ratio of the metal and the ligand as shown by analysis of the precipitates of Th and Zr with these reagents is 1:1. The fact that the same ratio of the metal and the ligand is present in precipitates of Th and Zr with o-cresotic acid indicates similarity of formulae of the compounds of Th and Zr of these reagents with those of o-cresotic acid.

Summary

p-Cresotic acid and its nitro, bromo, sulfo, acetyl, benzoyl and hydrazine derivatives and 5-methyl salicylic-o-acetic acid have been used for the estimation of thorium and zirconium. The precipitates obtained have in all cases been ignited and weighed as oxides. These reagents have been found under suitable experimental conditions to effect the separation of Th as well as Zr from cerite earths.

References

[1] Anschütz, R.: Liebigs Ann. Chem. **367**, 245 (1909). — [2] Auwers, K. v.: Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 812 (1916). — [3] Auwers, K. v.: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 2279 (1920). — [4] Datta, S. K.: J. Indian chem. Soc. **32**, 687 (1955); **33**, 257, 394 (1956); **34**, 531 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **154**, 360, 361 (1957); **155**, 367 (1957); **163**, 137 (1958). — [5] Deshmukh, G. S.: Proc. Indian Sci. Cong. Abs., Part III 274 (1953). — [6] Franzen, H., and T. Fichler: J. prakt. Chem. **78**, 163 (1908). — [7] Kostaneck, S. v., and S. Niementowski: Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 254 (1885). — [8] Meyer, R.: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3375 (1913). — [9] Srivastava, T. N., S. P. Agrawal and R. C. Aggrawal: Z. analyt. Chem., under publication. — [10] Welcher, F. J.: Organic Analytical Reagents. Vol. II, p. 130 (1947).

Prof. Dr. R. C. Aggrawal, Chemistry Department, University of Lucknow, Lucknow (India)

Aus dem Institut für angewandte Botanik der Universität Tübingen

Zur Chromatographie von Flavonolaglykonen in einem Chloroform-Essigsäure-Wassergemisch

Von

KURT EGGER

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 30. Juni 1959)

Neben dem vortrefflichen Butanol-Essigsäuregemisch nach PARTRIDGE und seinen Modifikationen, neben Phenol-Wasser, Kresol-Essigsäure und anderen Gemischen wird zur Chromatographie von Flavonolen gerne verdünnte Essigsäure in verschiedenen Konzentrationen verwendet[2]. Die Fleckenzeichnung ist hier jedoch nicht recht befriedigend. Bei der Suche nach verbessernden Zusätzen erwies sich Chloroform als wirksam. Steigert man den Chloroformzusatz und sorgt durch höhere Essigsäurekonzentration für Einphasigkeit, so erhält man eine Fließmittelfolge, die von reinem Wasser bis zu reinem Chloroform der Mischungslücke des ternären Systems entlang reicht. Sie zeigt nun gerade im lipophilen Teil Abweichungen von den üblichen Systemen, die eine genauere Betrachtung lohnen. In dieser Darstellung greifen wir aus der Folge, über die an anderer Stelle mehr berichtet wird, ein Gemisch heraus, das sich für die Analyse der Tetra- bis Hexa-Oxyflavone und ihrer Methyläther als sehr günstig erwiesen hat.

Methode

Mit dem Gemisch Chlororform:Essigsäure:Wasser (13 : 6 : 1) wurden d. in der Abb. 1 wiedergegebenen R_f-Werte erzielt. Chromatographiert wurde auf dem sehr harten Papier 263 von Macherey, Nagel & Co. Die Entwicklung erfolgte aufsteigend in der Kammer nach EGGER u. ENSSLIN[1]. Das Gefäß mußte wegen der starken Flüchtigkeit des Chloroforms gut geschlossen sein. Die Temperatur sollte 18—20°C nicht überschreiten. Die Laufzeit beträgt etwa 30 Std für 22 cm.

Diskussion der R_f-Werte

Im gewohnten Partridge-Gemisch bewirkt eine Methoxylgruppe eine Erniedrigung des R_f-Wertes, die geringer ist als die durch eine Hydroxylgruppe bedingte, so daß gilt:

$$R_f(X{-}OH) < R_f(X{-}OCH_3) < R_f\text{-}(X{-}H).$$

Diese Beziehung ist im hier beschriebenen Chloroformgemisch nicht mehr gültig. Der Vergleich der Wanderungswerte ergibt:

Patuletin wandert nicht nur rascher als Quercetagetin, sondern auch schneller als Quercetin. Rhamnetin und Isorhamnetin besitzen wiederum höhere R_f-Werte als Kaempferol; Kaempferid und Rhamnocitrin liegen knapp über Galangin (Abb. 1, Teil D). Eine zusätzliche OCH_3-Gruppe erhöht also den Wanderungswert stark.

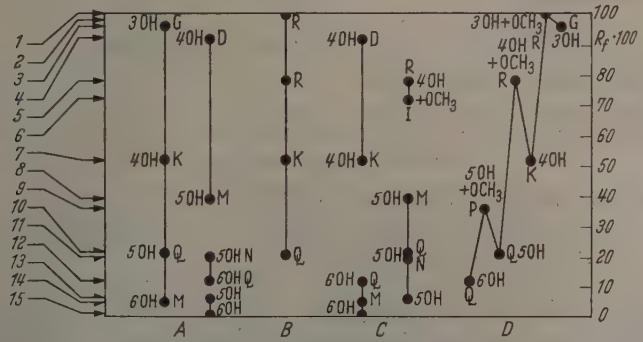


Abb. 1. R_f-Werte von 15 Flavonolen in Chloroform : Essigsäure : Wasser (13 : 6 : 1) und ihre Beziehungen: *A* Einfluß der Hydroxylgruppe; *B* Trennung der Rhamnusaglykone; *C* Vergleich isomerer Verbindungen; *D* Vergleich der Methyläther mit methoxylfreien Verbindungen

Erläuterung zur Abbildung

Substitution	$R_f \cdot 100$	Name	Nr.
3,5,4′-OH 7-OCH_3	100	Rhamnocitrin	1
3,5,7-OH 4′-OCH_3	98	Kaempferid	2
3,5,7-OH	96	Galangin	3
3,5,7,2′-OH	92	Datiscetin	4
3,5,3′,4′-OH 7-OCH_3	78	Rhamnetin	5
3,5,7,4′-OH 3′-OCH_3	72	Isorhamnetin	6
3,5,7,4′-OH	52	Kaempferol	7
3,5,7,2′,4′-OH	39	Morin	8
3,5,7,3′,4′-OH 6-OCH_3	36	Patuletin	9
3,5,7,3′,4′-OH	21	Quercetin	10
3,5,6,7,4′-OH	20	Nortangeretin	11
3,5,6,7,3′,4′-OH	12	Quercetagetin	12
3,6,7,8,4′-OH	06	Norauranetin	13
3,5,7,3′,4′,5′-OH	05	Myricetin	14
3,6,7,8,3′,4′-OH	01		15

Die (homologen) Reihen Myricetin-Quercetin-Kaempferol-Galangin, Quercetagetin-Nortangeretin, Morin-Datiscetin, Rhamnetin-Rhamnocitrin und 3,6,7,8,3′,4′-OH-flavon — 3,6,7,8,4′-OH-flavon zeigen sehr schön den Einfluß der Hydroxylgruppe: sie erniedrigt den R_f-Wert erheblich, wie man es auch von Butanol-Essigsäuregemischen her weiß (Abb. 1, Teil A).

Der Vergleich isomerer Verbindungen zeigt einen starken Isomerieeffekt, dessen Anwendbarkeit für Spezialtrennungen durch die vorliegende kleine Substanzenauswahl nicht erschöpft wird. Es zeichnen sich die Regeln ab (Abb. 1, Teil C):

1. Hydroxyl in 2′-Stellung hat nur geringen R_f-senkenden Einfluß (Morin-Kaempferol, Datiscetin-Galangin).

2. Methylierung des 7-Hydroxyls bedingt etwas höheren R_f-Wert als Methylierung des 3′- oder 4′-Hydroxyls.

Als R_f-Beziehungen ergeben sich damit für homologe Reihen und deren Monomethyläther:

$$R_f(X{-}OH) \lessapprox R_f(X{-}H) < R_f(X{-}OCH_3)$$

und zwar gilt dieses im Bereich:

$$R_f(5\ OH) < R_f(5\ OH + OCH_3) < R_f(4\ OH) < R_f(4\ OH + OCH_3) < R_f(3\ OH) < R_f(3\ OH + OCH_3).$$

Diese Beziehungen sind die Grundlagen für eine vorzügliche Trennung der natürlichen Gemische von Isorhamnetin oder Rhamnetin/Rhamnocitrin mit Quercetin und Kaempferol (Abb. 1, Teil B).

Ich nehme die Gelegenheit wahr, Herrn Prof. G. Bargellini, Rom, für die Überlassung von 3,6,7,8,3′,4′-Hexahydroxyflavon und 3,6,7,8,4′-Pentahydroxyflavon, sowie Herrn Prof. Seshadri, New-Delhi, für die Zusendung von Nortangeretin verbindlichst zu danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

[1] Egger, K., u. W. Ensslin: diese Z. **169**, 16 (1959). — [2] Gage, T. G., G. D. Douglas and S. H. Wender: Analyt. Chemistry **23**, 1582 (1951); vgl. diese Z. **136**, 435 (1952).

Dr. Kurt Egger, Heidelberg, Botanisches Institut der Universität

---

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Beiträge zur colorimetrischen Bestimmung des Penicillins in Form des Eisen(III)-hydroxamatkomplexes

Von

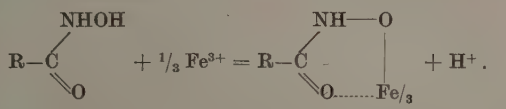
L. Mázor und M. K. Pápay

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1959)

Das Entstehen der Hydroxamsäure[2] durch direkte oder indirekte Behandlung von Carboxylsäuren bzw. deren Abkömmlingen mit Hydroxylamin ist in der organischen Analyse schon lange bekannt. Die Reaktion wird in zahlreichen Arbeiten sowohl zum Nachweis als auch zur Bestimmung obiger Verbindungen herangezogen, da die Hydroxamsäure

in schwach saurem Medium mit Eisen(III)-ionen eine hochrote oder violette Komplexverbindung bildet[5]. Die Reaktion soll nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Die vorstehende Zusammensetzung des Komplexes ist aber bisher auf experimentellem Wege nicht bewiesen worden. A. Werner[6] sieht diese Struktur des Eisen(III)-hydroxamats nur deshalb als wahrscheinlich an, weil es wie die Amidoxime, die zur Bildung von Komplexen ähnlicher Struktur befähigt sind, ebenfalls beizbildend ist.

Als erster wandte J. H. Ford[4] den Komplex zur colorimetrischen Bestimmung des Penicillins an, dessen Lactamring sich löst, wobei eine zur Hydroxamatbildung befähigte Carbonylgruppe entsteht.

Alle Hydroxamatmethoden, auch die zur Penicillinbestimmung ausgearbeiteten Verfahren haben den gemeinsamen Fehler, daß die zu messende Farbe unbeständig ist, weil das überschüssige Hydroxylamin die Eisen(III)-ionen zu Eisen(II)-ionen reduziert, die zur Bildung von farbigen Komplexen nicht mehr geeignet sind. Die Entfärbung ist so bedeutend, daß 4 min nach dem Vermischen der Reagentien die Farbintensität der Lösung nur mehr 78% der nach 2 min gemessenen Intensität beträgt. Die Reaktion läßt sich also zur quantitativen Bestimmung nur derart anwenden, daß die Photometrierung nach einer genau angegebenen Zeit, gegen eine auf dieselbe Weise bereitete Blindprobe durchgeführt wird. Um die Methode zu verbessern, haben G. E. Boxer u. P. M. Everett[1] empfohlen, die Eisen(III)-ionen als Eisen(III)-perchlorat der Lösung zuzufügen, da Hydroxylamin die Eisen(III)-ionen in dieser Form nur langsam reduziert. Die Farbintensität nimmt hier in 10 min nur um etwa 8% ab. Nach unseren Versuchsergebnissen kann man das Ausbleichen der Farbe vermeiden, wenn die Lösung vor der Zugabe der Eisen(III)-ionen mit wenig Aceton versetzt wird, welches den Hydroxylaminüberschuß unter Oximbildung bindet. Auch diese Ausführungsform besitzt aber noch den Fehler, daß der durch das Eisen(III)-acetat und die Chloridkomplexe verursachte Blindwert hoch ist. Wegen dieses Blindwertes, der von der Konzentration der Eisen(III)-, Chlorid- und Acetationen abhängig ist, ist das Verfahren mühsam und ungenau.

Wir untersuchten die Löslichkeit des Komplexes in mit Wasser nicht oder nur wenig mischbaren polaren Lösungsmitteln und fanden, daß sich der Komplex besonders in Isobutanol vorzüglich löst. In die isobutanolische Phase läßt sich nur der Komplex extrahieren, während die den Blindwert verursachenden Verbindungen in der wäßrigen Phase verbleiben. In der isobutanolischen Lösung verblaßt die Farbe nicht, sie ist

vielmehr 24 Std hindurch beständig. Mit Hilfe der Isobutanolextraktion kann man daher nicht nur die Farbe stabilisieren, sondern auch den Blindwert beseitigen. Die Farbe der wäßrigen, penicillinfreien Lösung ist rot, die Farbintensität erhöht sich mit der Konzentration der Eisen(III)-, Chlorid- und Acetationen, der Isobutanolextrakt ist aber farblos.

Zur Feststellung der günstigsten Arbeitsbedingungen haben wir die Farbintensität in Abhängigkeit vom p_H-Wert, der Zeit und der Konzentration der Reagentien untersucht. In Abb. 1 ist die Farbintensität als Funktion des p_H-Wertes dargestellt. Bei niedrigeren p_H-Werten als 3,5

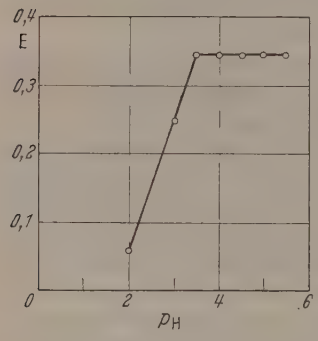


Abb. 1

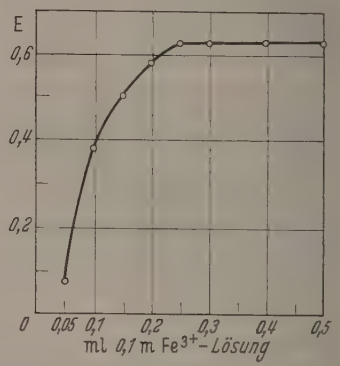


Abb. 2

Abb. 1. Die Farbintensität als Funktion vom p_H

Abb. 2. Die Farbintensität als Funktion der Fe^{3+}-Konzentration

ist die Farbe blaßrot, zwischen p_H 3,5 und 5 gleichmäßig stark rot, bei p_H 5,5 beginnt die Ausscheidung des Eisen(III)-hydroxydniederschlages. Die Farbe des Komplexes entwickelt sich rasch, in weniger als 1 min ist das Maximum erreicht, so daß es nicht notwendig ist, die Reaktion durch Erwärmen der Lösung zu beschleunigen. Man arbeitet am vorteilhaftesten bei Zimmertemperatur. Die Extraktion muß aber sofort nach Zugabe der Reagentien vorgenommen werden, weil die Farbe rasch ausbleicht, wenn die Eisen(III)-ionen nicht in großem Überschuß angewandt werden. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, wird die Farbintensität von der Menge der Eisen(III)-ionen beeinflußt. In größerer Menge steigern sie aber nur die Farbintensität der wäßrigen Phase und beeinflussen die der isobutanolischen Lösung nicht. Eine Erhöhung der Hydroxylaminmenge stört ebenfalls nicht, da es in isobutanolischer Lösung nicht reduzierend wirkt. Da sich Isobutanol zu etwa 10% im Wasser löst, kann man die vollkommene Extraktion nur mit mehreren Lösungsmittelanteilen durchführen. Praktisch genügen drei Extraktionen, nach der vierten Durchschüttelung bleibt die Lösung vollständig farblos. Mit Hilfe des

Pulfrich-Photometers ist der Zusammenhang zwischen Extinktion und Wellenlänge untersucht worden, wobei sich ergeben hat, daß sich die Lichtabsorption des Komplexes gegen das UV-Gebiet erhöht. Die Photometrierung läßt sich daher am vorteilhaftesten bei 470—500 mμ durchführen.

Lösungen

1. Zur Bereitung der etwa 1 m *Hydroxylaminhydrochloridlösung* werden 6,95 g krist. $NH_2OH \cdot HCl$ in etwa 40 ml Wasser gelöst. Der p_H-Wert der Lösung wird unter Anwendung von Universalindicatorpapier mit 1 n Natronlauge auf etwa 6 eingestellt (es werden dazu etwa 50 ml 1 n Natronlauge benötigt) und sodann auf 100 ml verdünnt.

2. Zur Bereitung der etwa 0,1 m *Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung* werden 6,98 g $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ in 100 ml Wasser gelöst.

Arbeitsvorschrift

Die Bestimmung ist mit jedem beliebigen wasserlöslichen Penicillinsalz oder -präparat ausführbar. Man bringt ungefähr 10 ml Lösung, die etwa 0,3—5 mg Penicillin enthalten, in einen 50 ml Scheidetrichter, versetzt mit 1 ml $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung und läßt 10 min stehen. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure (1:1) fügt man 1 ml Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung zu und bringt dann soviel Isobutanol in den Scheidetrichter, daß nach Sättigung der wäßrigen Lösung noch etwa 4 ml Isobutanol im Überschuß bleiben. Zur Sättigung von je 10 ml wird etwa 1 ml Isobutanol benötigt. Nach kräftigem Durchschütteln wird das Gemisch stehen gelassen und nach Trennung der beiden Phasen wird die untere wäßrige Schicht in einen anderen ähnlichen Scheidetrichter abgelassen, während die isobutanolischen Teile in einem 10 ml-Meßkolben gesammelt werden. Die Extraktion wird noch zweimal mit je 2 ml Isobutanol wiederholt. Der 10 ml-Meßkolben wird schließlich mit Isobutanol bis zur Marke aufgefüllt und die Extinktion in 1 cm-Küvetten unter Anwendung von Blaufilter (470—500 mμ) gegen Isobutanol gemessen.

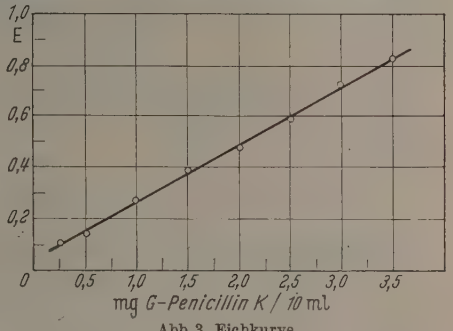


Abb. 3. Eichkurve

Die Eichkurve zu den Bestimmungen wurde mit Hilfe von auf jodometrischem Wege kontrollierten G-Penicillinkaliumsalz aufgenommen (Abb. 3).

Hat man anstatt einer Penicillinsalzlösung z. B. eine Fermentationslösung zu untersuchen, so muß man dieselbe zunächst neutralisieren. Nach der Zugabe der Hydroxylaminlösung wird mit 50%iger Essigsäure auf p_H 3,5—5 eingestellt. Wenn das Lösungsvolumen größer ist als etwa 25 ml, so erhöht man die Menge der Reagentien entsprechend.

Feststellung der Zusammensetzung des Penicillinhydroxamateisen(III)-komplexes

Die Konstitutionsformel des Komplexes ist in der Literatur nicht auffindbar. J. H. Ford[4] gibt die Formel des bei der Reaktion des Penicillins und Hydroxylamins entstehenden Penicillinhydroxamats an und beruft sich dabei auf die Arbeit von T. Hill[5], der im Zusammenhang mit der Bestimmung der Fettsäureesterhydroxamate die unten angeführte Formel angibt und sich dabei auf eine Mitteilung von F. Feigl u. Mitarb.[3] bezieht, der die Formel wiederum aus A. Werners[6] Arbeit entnommen hat.

Die Eigenschaften und die Absorptionskurve des in die isobutanolische Phase übergeführten Komplexes stimmen mit denen des im Wasser gelösten Komplexes überein; der in der isobutanolischen Phase befindliche Komplex sollte also die gleiche Zusammensetzung haben wie der Komplex in der wäßrigen Lösung, es sollte also 1 Eisenatom drei Molekel Penicillinhydroxamat komplex binden.

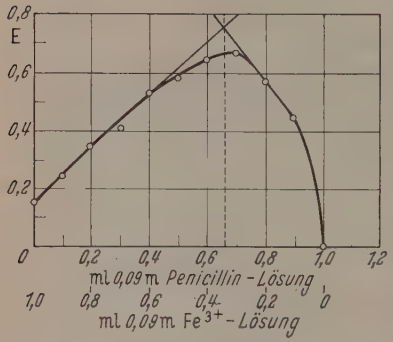


Abb. 4. Job-Kurve

Um dies zu prüfen, stellten wir den Komplex in festem Zustand her, indem wir ihn aus der isobutanolischen Phase mit Äther fällten, umkristallisierten und bei Zimmertemperatur im Vakuum trockneten. Wir erhielten dabei ein rotbraunes Pulver, welches sich in Isobutanol rückstandslos löste. Bei der Analyse dieses Präparats erhielten wir die folgenden Zahlen: C: 48,65%; H: 5,31%; O: 20,10%*; N: 10,47%; S: 8,03%; Fe: 7,14%; K: ∅.

Der Formel $(C_{16}H_{21}O_5N_3S)_2Fe$ entspricht die folgende theoretische Zusammensetzung: C: 48,62%; H: 5,35%; O: 20,23%; N: 10,63%; S: 8,11%; Fe: 7,06%; K: ∅, die Formel $(C_{16}H_{21}O_5N_3S)_3Fe$ erfordert aber: C: 49,78%; H: 5,48%; O: 20,72%; N: 10,89%; S: 8,31%; Fe: 4,82%.

Unsere Analysenergebnisse weisen also eindeutig darauf hin, daß in der Komplexverbindung ein Eisenatom nur zwei Molekel Penicillinhydroxamat bindet.

Zur weiteren Klärung ermittelten wir mit Hilfe der Methode der kontinuierlichen Variation die Job-Kurve des Komplexes (Abb. 4). Wie der Verlauf der Kurve deutlich beweist, bilden zwei Penicillinhydroxamatmoleküle mit einem Eisenatom den Komplex. Die Struktur dieses Komplexes stellen wir uns derart vor, daß das Eisenatom mit der Koordinationszahl 6 sich in den beiden Penicillinmolekülen teils mit den Sauerstoffatomen der Hydroxamgruppe, teils mit dem Schwefel- oder Stickstoffatom des Thioazolidinringes verbindet.

* Durch direkte Bestimmung nach Schütze-Unterzaucher. Als Trägergas diente Wasserstoff.

Zusammenfassung

Bei der colorimetrischen Penicillinbestimmung in Form von Eisen(III)-hydroxamat läßt sich sowohl der durch das rasche Ausbleichen der Farbe verursachte Fehler als auch der beträchtliche Blindwert beseitigen, indem man den Eisen(III)-penicillinhydroxamatkomplex mit Isobutanol extrahiert. Das Verfahren ist zur Untersuchung von Penicillinpräparaten und Fermentationslösungen mit gutem Erfolg verwendbar.

Auf Grund der Elementaranalyse und Ermittelung der Job-Kurve ist in dem Eisen(III)-penicillinhydroxamatkomplex entgegen den Literaturangaben ein Eisenatom nur mit zwei Penicillinhydroxamatmolekülen verbunden.

Herrn Prof. ERDEY, der unsere Arbeit von Anfang an verfolgte und durch seine wertvollen Ratschläge förderte, sprechen wir hiermit unseren Dank aus.

Literatur

[1] BOXER, G. E., u. P. M. EVERETT: Analyt. Chemistry **21**, 672 (1949). — [2] FEIGL, F.: Spot Tests in Organic Analysis, S. 236, Elsevier 1956. — [3] FEIGL, F., V. ANGER u. O. FREHDEN: Mikrochemie **15**, 9 (1934); vgl. diese Z. **106**, 115 (1936). — [4] FORD, J. H.: Analyt. Chemistry **19**, 1004 (1947). — [5] HILL, T.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 317 (1946). — [6] WERNER, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1069 (1908).

Dr. L. MÁZOR und M. K. PÁPAY, Budapest XI., Gellért tér 4 (Ungarn)

Department of Chemistry, Texas Southern University, Houston, Texas (USA)

Amperometric Determination of Palladium with 2-(o-Hydroxyphenyl) Benzoxazole

By

R. F. WILSON, L. J. BAYE and J. JAMES

With 1 Figure in the Text

(Received July 9, 1959)

It appears that only one or two organic reagents have been studied more than briefly in the amperometric determination of palladium. TOROPOVA and YAKOVLEVA[5] carried out amperometric titrations on palladium with salicylaldoxime and with mercaptobenzenthiazole. KOLTHOFF and LANGER[3] performed amperometric titrations of palladium with 1-nitro-2-naphthol. WILSON and WILSON[7] have studied amperometrically and in detail the interaction of palladium with 1,2,3-benzotriazole. The present investigation is concerned with the amperometric

determination of palladium with 2-(o-hydroxyphenyl) benzoxazole. This reagent has been studied recently in the gravimetric determination of palladium by Wilson and Baye[6].

Experimental

Apparatus. All amperometric titrations were carried out using a Sargent Model XXI visible recording polarograph. The H-type titration cell contained a saturated calomel reference electrode in one compartment which was connected to the second compartment by a potassium chloride-agar fritted glass disk salt bridge, as described by Kolthoff and Lingane[4]. All current measurements were taken at 25° ± 0.1°C, and the potential is expressed vs. the saturated calomel electrode (S.C.E.).

The characteristics of the capillary used were: m = 1.504 mg sec^{-1}; t = 4.4 sec (open circuit in distilled water); $m^{2,3} = 1.684$ mg $sec^{-1,2}$; and h = 58.0 cm.

Reagents and Solutions. A 3-gram sample of reagent grade palladium metal was dissolved using fuming nitric acid. The resulting solution was digested on a hot plate to about 15 ml and then diluted to 1 liter with distilled water. The solution was standardized gravimetrically by the dimethyloxime procedure[8].

Reagent grade iridium(IV), rhodium(III), platinum(IV), ruthenium(III), iron(III), chromium(III), nickel(II) salts were used to prepare solutions of these cations. Osmium(VIII) solution was prepared from osmium tetroxide, using the procedure of Ayres and Wells[1]. Platinum(II) solution was prepared from potassium tetrachlorplatinate(II). Gold(III) solution was prepared from chloroauric acid trihydrate.

The standard 2-(o-hydroxyphenyl) benzoxazole solution was prepared by dissolving a weighed amount of the recrystallized reagent, slightly less than the amount required to give a saturated solution, in acetic acid and then diluting the resulting solution to volume with acetic acid.

Amperometric Titration of Palladium(II) Nitrate with 2-(o-Hydroxyphenyl) Benzoxazole

After a preliminary study of the Palladium(II) nitrate-2-(o-Hydroxyphenyl) benzoxazole system, the following procedure was proposed for the amperometric determination of palladium.

An appropriate aliquot of the standard stock solution of palladium, to give the final concentration desired, was added to a 100 ml flask, then 5 ml of a 0.2% gelatin solution and the resulting solution was diluted to volume with 2 M acetic acid-sodium acetate buffer. A 20 ml aliquot of this solution was placed in an H-type cell, and oxygen free nitrogen, which had been conditioned by passage through a blank solution that contained all of the reagents in the usual concentrations except the titrant was passed through for 15 minutes. After the passage of nitrogen had been completed, the tip of a microburet containing the 2-(o-Hydroxyphenyl) benzoxazole solution was pushed through a hole in the stopper of the titration cell. All current measurements were taken at a −0.5 volts and were corrected for dilution effects. After the expiration of a few minutes, the current became constant and the mean of the galvanometer deflections was recorded. A small quantity of the titrant was added to the cell; the solution was stirred with nitrogen for one minute, and the current was read about 2 minutes later. This latter procedure was continued throughout the determination. The extrapolation method was used in ascertaining the volume of titrant used in each titration.

Fig. 1 is a typical titration curve of palladium with 2-(o-hydroxyphenyl) benzoxazole. The results for the amperometric titration of different concentrations of palladium are shown in Table 1; each line is the average of three closely agreeing results on samples of the concentration indicated. These data show that one palladium ion combines with two molecules of the reagent.

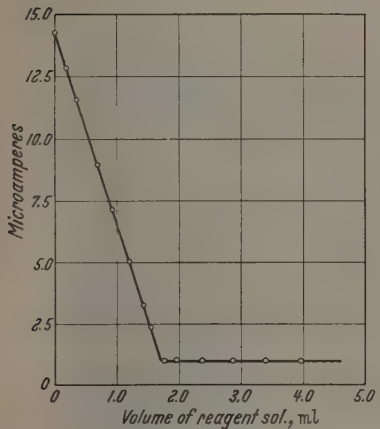


Fig. 1. Titration of Pd^{II} with 2-(o-Hydroxyphenyl) benzoxazole

Table 1. *Amperometric Titration of Palladium(II) in Acetic Acid-Sodium Acetate Medium at −0,5 volts vs. S.C.E.*

Millimoles × 10^2	2-(o-Hydroxyphenyl) benzoxazole millimoles × 10^2	Mole ratio Pd/titrant
0.150	0.298	1:1.99
0.449	0.898	1:2.00
0.749	1.481	1:1.98
0.898	1.760	1:1.96
1.496	2.990	1:2.00
2.244	4.420	1:1.97

Effect of Diverse Ions

For application of the method in the analysis of palladium in common compounds of this element, the possible interference from a number of positive ions are considered. The ions selected for this study were: platinum(IV), platinum(II), iridium(IV), ruthenium(III), rhodium(III), iron(III), nickel(II), chromium(III), osmium(VIII), and gold(III). The interference effect of these ions on the amperometric titration of palladium(II) was studied by adding selected molar concentrations of the diverse ions individually, to 3.910 mg of palladium (in the final concentration); the solutions were prepared and titrated in the usual manner. Palladium could not be determined accurately in the presence of iridium because it required a significant quantity of the reagent in excess of the calculated amount to complete the titration when this ion

Table 2. *Effect of Some Ions on the Amperometric Titration of Palladium(II)*

Pd taken mg	Ion added mg	Pd found mg	Difference mg
3.910	0.21 Pt^{IV}	3.899	−0.011
3.910	0.77 Rh^{III}	3.887	−0.023
3.910	0.97 Ru^{III}	3.922	0.012
3.910	6.8 Fe^{III}	3.944	0.034
3.910	3.93 Au^{III}	3.889	−0.021
3.910	1.12 Ni^{II}	3.897	−0.013
3.910	0.93 Os^{VIII}	3.899	−0.011
3.910	0.59 Ir^{IV}	3.899	−0.011
3.910	0.55 Cr^{III}	3.932	+0.022
3.910	1.34 Pt^{II}	3.933	+0.023

was present in moderate amounts. Trace amounts of the remaining diverse ions produced no measurable effects on the end point for the determination of palladium (see Table 2).

Summary

A method for the amperometric determination of palladium is presented, which involves the formation of a palladium-2-(o-hydroxyphenyl) benzoxazole inter complex salt. The method is primarily recommended for the accurate determination of palladium in solutions containing only traces of other platinum elements. Of the several diverse ions studied, only iridium interfered seriously with the determination of palladium; however, this element is easily removed from palladium according to the standard procedure[2]. The data obtained in the amperometric investigation of the palladium-2-(o-hydroxyphenyl) benzoxazole interaction were in agreement with the results obtained in the gravimetric study of the same reaction[7].

Acknowledgment. The authors wish to express their sincere thanks to the Robert A. Welch Foundation, which supported the work reported in this paper.

References

[1] Ayres, G. H., and W. N. Wells: Analyt. Chemistry **22**, 317 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **182**, 62 (1951). — [2] Hillebrand, W. F., G. E. F. Lundell, H. A. Bright and J. I. Hoffman: Applied Inorganic Analysis, 2nd edit., pp. 338—38. Wiley, New York (1953). — [3] Kolthoff, I. M., and A. Langer: J. Amer. chem. Soc. **62**, 3172 (1940). — [4] Kolthoff, I. M., and J. J. Lingane: Polarography, 2nd edit., vol. 2, p. 903, Interscience, New York (1952). — [5] Toropova, V. F., and G. S. Yakovleva: Ž. anal. Chim. **1**, 290 (1946). — [6] Wilson, R. F., and L. J. Baye: Z. analyt. Chem. **166**, 359 (1959). — [7] Wilson, R. F., and L. E. Wilson: Analyt. Chemistry **28**, 95 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **152**, 369 (1956). — [8] Wudder, H., and V. Tharniug: Chemiker-Ztg. **2**, 550 (1912).

Prof. R. F. Wilson, Texas Southern University, Houston 4, Texas (USA), 3201 Wheeler Street

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien
(Lehrkanzel für analytische Chemie)

Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums

V. Solochrome Violet R als Reagens zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Zirkonium*

Von
J. Korkisch und Maher Osman

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 15. Juli 1959)

Mit der früher beschriebenen Methode[1] zur chelatometrischen Titration von Zirkonium mit Solochrome Violet R als Indicator konnten weniger als 10 μg Zirkonium titrimetrisch nur sehr ungenau bestimmt werden, so daß wir diesen Farbstoff, der mit Zirkonium einen rotviolett gefärbten Komplex bildet, dazu benutzten, eine spektrophotometrische Methode zu entwickeln, mit der noch 1 μg Zirkonium/10 ml Meßlösung mit relativ hoher Genauigkeit bestimmt werden kann.

Da wie bei der titrimetrischen Bestimmung auch hier nur mit einer Störung durch eine beschränkte Anzahl von Fremdionen zu rechnen ist, dürfte die vorliegende Methode durchaus zur Bestimmung von Mikrogrammengen Zirkonium in Gesteinen, Legierungen, Wässern usw. geeignet sein, insbesondere dann, wenn die früher beschriebenen Ionenaustauschmethoden zur Anreicherung und Abtrennung des Zirkoniums von den die Endbestimmung störenden Elementen herangezogen werden[2].

Die Anwendung der vorliegenden spektrophotometrischen Methode zur Bestimmung des Zirkoniumgehaltes von Wässern wird Gegenstand einer weiteren Mitteilung sein.

1. Lösungen und Reagentien

Zirkoniumstandardlösungen. Eine genau gewogene Menge $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ p. a. wurde in 1 n Salzsäure gelöst. Die entstandene Lösung wies einen titrimetrisch überprüften Gehalt[1] von 1 mg Zirkonium/ml auf. 1 ml dieser Lösung wurde mit 1 n Salzsäure auf 100 ml verdünnt (1 ml $\simeq$ 10 μg Zirkonium). Auf analoge Weise wurden Standardlösungen mit geringeren oder höheren Gehalten als 10 μg Zirkonium/ml 1 n Salzsäure hergestellt.

Farbstofflösung. Es wurde eine 0,01%ige, wäßrige Lösung von Solochrome Violet R** verwendet. Diese Lösung wurde täglich frisch aus einer 0,1%igen wäßrigen Lösung des Farbstoffes hergestellt. Da die konzentriertere Farbstofflösung

* IV. Mitteilung siehe diese Z. **166**, 181 (1959).

** Dieser Farbstoff wurde von der Fa. Imperial Chemical Industries Ltd., Hexagon House, Blackley, Manchester, bezogen.

ihrerseits ebenfalls nur einige Tage haltbar ist, muß sie immer wieder frisch hergestellt werden.

Weiter wurden angewendet *Salzsäurelösungen* unterschiedlicher Konzentration.

2. Apparate

Die Messungen wurden mit einem Beckman Spektrophotometer, Modell B, bei einer Wellenlänge von 560 mμ unter Anwendung von 1 cm-Küvetten und einer blauempfindlichen Photozelle durchgeführt.

3. Auswahl der geeigneten Wellenlänge

5 ml einer Zirkoniumlösung, die 10 μg Zirkonium/ml 1 n Salzsäure enthielt, wurde mit 1 ml der Farbstofflösung versetzt, mit dest. Wasser auf 10 ml aufgefüllt und die Extinktion der Lösung gegenüber einem analog hergestellten Leerwert im Wellenlängenbereich von 525—650 mμ gemessen.

Tabelle 1

Wellenlänge mμ	Extinktion	Wellenlänge mμ	Extinktion
525	0,004	575	0,110
540	0,032	580	0,095
550	0,115	585	0,076
555	0,130	590	0,060
560	0,152	600	0,038
565	0,140	625	0,026
570	0,132	650	0,021

Die Ergebnisse dieser Messungen sind aus Tab. 1 ersichtlich, aus der hervorgeht, daß bei einer Wellenlänge von 560 mμ der rotviolett gefärbte Zirkonium-Farbstoffkomplex maximale Extinktion aufweist. Alle weiteren Messungen wurden daher immer bei dieser Wellenlänge ausgeführt.

4. Einfluß der Acidität

1 ml der Zirkoniumstandardlösung, die 10 μg Zirkonium/ml 1 n Salzsäure enthielt, wurde mit 1 ml der Farbstofflösung versetzt, mit dest. Wasser auf 10 ml aufgefüllt, worauf die Extinktion der Lösung, die in ihrer Gesamtheit 0,1 n an Salzsäure war, gemessen wurde.

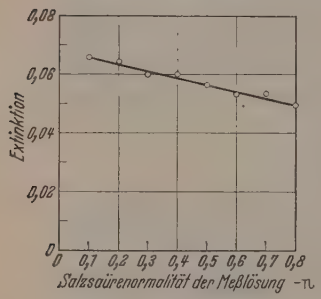


Abb. 1. Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die Extinktion

Analoge Versuche die sich nur durch verschiedene Aciditäten der Meßlösungen unterscheiden, haben die in Abb. 1 dargestellte Kurve ergeben, aus der hervorgeht, daß in 0,1 n salzsaurer Lösung maximale Extinktion auftritt. Oberhalb einer Salzsäurekonzentration von 0,7 n tritt schon nach einiger Zeit eine Ausfällung des Farbstoffes ein, so daß praktisch nur der Bereich von 0,1—0,6 n Salzsäure für spektrophotometrische Messungen geeignet ist. Wie schon früher festgestellt worden ist, erweist sich eine Salzsäurekonzentration von 1 n zur komplexometrischen Titration des Zirkoniums[1] unter Anwendung dieses Farbstoffes als Metallindicator am geeignetsten, vorausgesetzt daß man bei höherer Temperatur arbeitet, wobei die Löslichkeit des Farbstoffes

beträchtlich erhöht wird. Da nun die Löslichkeit des Farbstoffes von der Acidität der Lösung und von der Temperatur abhängt, so ist es hier besser bei der geringeren oben angegebenen Säurekonzentration von 0,1 n zu arbeiten als die Temperatur zu erhöhen.

5. Einfluß der Farbstoffkonzentration

Es wurden mehrere Lösungen hergestellt, die jeweils 10 μg bzw. 20 μg Zirkonium enthielten. Diese Lösungen wurden mit verschiedenen Mengen der Farbstofflösungen versetzt und mit dest. Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Die Extinktionen wurden gegen analog hergestellte Leerwerte gemessen. Die Salzsäurekonzentration der Meßlösungen betrug in jedem Fall 0,1 n.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus Abb. 2 ersichtlich (Kurve *I* gilt für 10 μg, Kurve *II* für 20 μg Zirkonium). Wie aus den beiden Kurven hervorgeht, wird die optimale Farbstoffkonzentration bei Zusatz von 0,5 bzw. 1,0 ml der Farbstofflösung erreicht.

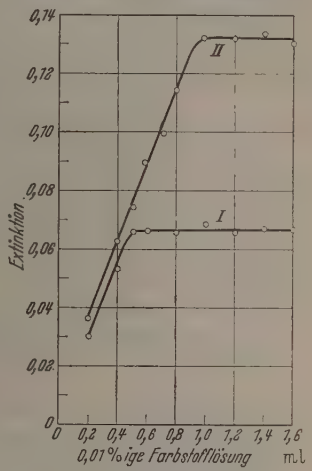


Abb. 2
Einfluß der Farbstoffkonzentration auf die Extinktion

6. Einfluß der Zeit und der Temperatur

Die Farbbildung erfolgt sofort mit voller Intensität und bleibt mehr als 24 Std lang konstant. Im Temperaturbereich von 15—30° C ändert sich die Extinktion der Lösung praktisch überhaupt nicht, wohl aber bei Temperaturen von und über 50° C.

7. Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes

Die zu messenden Lösungen enthielten in einem Gesamtvolumen von jeweils 10 ml 0—28 μg Zirkonium, die jeweils in 1 ml 1 n Salzsäure gelöst waren, 1 ml der 0,01%igen wäßrigen Farbstofflösung und den auf 10 ml fehlenden Rest an dest. Wasser. Alle Lösungen waren also 0,1 n an Salzsäure. Die Extinktionen wurden bei einer Wellenlänge von 560 mμ gemessen.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind als Eichkurve in Abb. 3 wiedergegeben. Wie daraus hervorgeht, wird das Lambert-Beersche Gesetz im Konzentrationsbereich von 0—20 μg Zirkonium/10 ml Meßlösung erfüllt. Um höhere Zirkoniumkonzentrationen messen zu können, muß je 10 μg neu hinzukommendes Zirkonium die Farbstoffkonzentration um 0,5 ml der 0,01%igen Lösung erhöht werden (siehe Abschn. 5, Abb. 2).

8. Empfindlichkeit der Methode und der Reihenfolge der Reagentienzugabe

Bei Verwendung des Beckman-Spektrophotometers (Modell B) lassen sich, wie aus Abb. 3 hervorgeht, noch 0,1 μg Zirkonium/ml bestimmen. Der prozentuale Fehler beträgt im Bereich von 1—10 μg Zirkonium $\pm$ 7%, im Konzentrationsbereich von 10—20 μg Zirkonium dagegen nur mehr $\pm$ 3—4%.

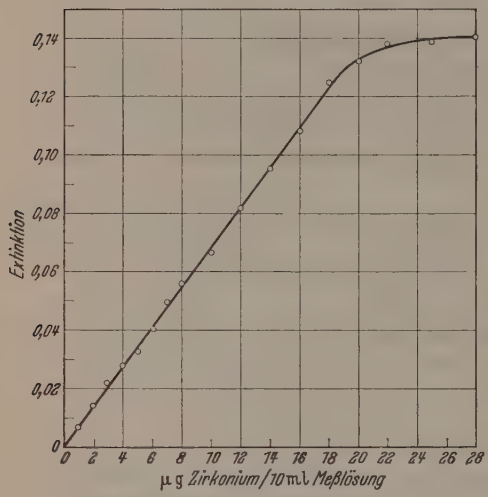


Abb. 3. Eichkurve zur Zirkoniumbestimmung

Die Reihenfolge der Reagentienzugabe hat, wie besondere Versuche gezeigt haben, keinerlei Einfluß auf die Meßergebnisse.

9. Einfluß von Fremdionen

Für den Einfluß von Fremdionen auf die spektrophotometrische Endbestimmung des Zirkoniums mittels Solochrome Violet R gibt im wesentlichen das früher über den Einfluß von Fremdionen auf die Zirkoniumtitration Gesagte[1]. Dieser Einfluß ist naturgemäß hier stärker als bei der Titration, er kann aber nach Durchführung der in den früheren Mitteilungen angegebenen Abtrennungsverfahren[2] des Zirkoniums (Ionenaustauschverfahren) praktisch vollkommen ausgeschaltet werden, so daß die vorliegende Methode vielseitig anwendbar ist.

Bemerkenswert ist, daß auch große Mengen an Thoriumionen nicht stören und daß durch Zugabe von Thorium anwesende Fluoridionen quantitativ maskiert werden können[1]. Dies bildet einen wesentlichen Vorteil der vorliegenden Methode gegenüber anderen in der Literatur beschriebenen spektrophotometrischen Verfahren, bei denen in den meisten Fällen sowohl Thorium- als auch Fluoridionen sehr empfindliche Störungen hervorrufen bzw. die Zirkoniumbestimmung völlig unmöglich machen[3].

10. Arbeitsvorschrift

Die zirkoniumhaltige Lösung (meistens das Eluat nach einer Ionanaustauschtrennung) wird in einer Platinschale zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Zerstörung von organischen Substanzen kurz geglüht. Hierauf wird Flußsäure zugesetzt und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Anschließend wird der aus Zirkoniumfluorid bestehende Rückstand unter gelindem Erwärmen portionenweise mit insgesamt 7 ml 0,1 n Salzsäure aufgenommen und dabei gleichzeitig in einen 10 ml-Meßkolben gebracht. Dieser Lösung wird 1 ml der Farbstofflösung und

1 ml einer 0,1 n salzsauren Thoriumchloridlösung, die 1 mg Thorium/ml enthält, zugesetzt, worauf erst die rotviolette Farbe des Zirkonium-Solochrome Violet R-Komplexes auftritt. Sollte sich die Farbe schon vor Zusatz der Thoriumlösung entwickeln, so ist dies nicht auf die Anwesenheit von Zirkonium sondern auf Wolfram- oder Molybdänionen zurückzuführen. Anschließend wird zur Marke aufgefüllt und die Extinktion der Lösung gegen einen analog hergestellten Leerwert bei einer Wellenlänge von 560 mμ gemessen. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve (siehe Abschnitt 7 u. Abb. 3). Sollte die Lösung mehr als 20 μg Zirkonium enthalten, ist es besser, dieses chelatometrisch zu bestimmen[1], da einerseits die Aufstellung einer neuen Eichkurve längere Zeit erfordert und andererseits die spektrophotometrische Bestimmung im Konzentrationsbereich über 20 μg nicht mehr so genau ist wie die titrimetrische Bestimmung. Die titrimetrische Überprüfung ist auch dann zu empfehlen, wenn die spektrophotometrische Bestimmung 20 μg Zr/10 ml ergeben hat. Der Zirkoniumgehalt könnte dann nämlich höher sein, da die Eichkurve im Bereich über 20 μg Zr praktisch horizontal verläuft (vgl. Abb. 3).

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine rasche und genaue spektrophotometrische Bestimmungsmethode für Mikrogrammengen Zirkonium mittels des Azofarbstoffes Solochrome Violet R beschrieben. Dieser Farbstoff bildet in 0,1 n salzsaurer Lösung mit Zirkonium einen rotvioletten Komplex, der bei einer Wellenlänge von 560 mμ maximale Absorption aufweist. Mit dieser Methode kann noch 1 μg Zirkonium/10 ml Meßlösung mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. F. HECHT für seine Unterstützung, die für das Zustandekommen dieser Arbeit von großer Bedeutung war.

Literatur

[1] KORKISCH, J., u. A. FARAG: diese Z. **165**, 6 (1959). — [2] KORKISCH, J., u. A. FARAG: diese Z. **166**, 81, 170, 181 (1959). — [3] YOUNG, J. P., J. R. FRENCH u. J. C. WHITE: Analyt. Chemistry **30**, 422 (1958); vgl. diese Z. **165**, 457 (1959).

Dr. J. KORKISCH, II. Chemisches Institut der Universität, Wien IX. (Österreich), Währinger Straße 38

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Extraktion von Übergangsmetallen als Polyglykol-Oxonium-Komplexe und der Nachweis von Kobalt als Polyäthylenglykol-Rhodano-Kobaltat(II)

Von

MAX ZIEGLER

(Eingegangen am 17. Juli 1959)

Wie in früheren Arbeiten[1] gezeigt wurde, reagieren substituierte Ammoniumsalze mit komplexen Halogeniden bzw. Halogenoiden der Übergangsmetalle unter Bildung der substituierten Ammoniumsalze der

vorliegenden anionischen Metallkomplexe. Diese Verbindungen sind mit den verschiedensten organischen Lösungsmitteln aus wäßrigem Medium leicht quantitativ extrahierbar[2].

Der Gesichtspunkt der Extraktion von Onium-Salzen komplexer Übergangsmetallsäuren wurde systematisch weiter verfolgt und führte unter anderem auch zur Untersuchung von Oxoniumverbindungen, worüber im folgenden berichtet wird.

Komplexe Übergangsmetall-Halogenoide liefern mit Äthylenglykol unter Verwendung von Methylenchlorid als Extraktionsmittel keine Extraktion von Metallkomplexen. Der Gebrauch von Diäthylenglykol führt unter sonst gleichen Bedingungen nur zu sehr schwacher Extraktion des betreffenden Übergangsmetalls. Benutzt man jedoch Polyäthylenglykole höherer Polymerisationsgrade, so nimmt die Extrahierbarkeit mit dem Polymerisationsgrad zu. Polyäthylenglykol 400 erlaubt die praktisch quantitative Extraktion einer ganzen Reihe von Übergangsmetallen. Es werden hierzu die Rhodano- oder Jodo-Komplexe der in Frage stehenden Übergangsmetalle benutzt. Die Ursache der Extrahierbarkeit ist in der Bildung von Polyoxoniumverbindungen der genannten Metallkomplexe zu suchen gemäß folgendem Schema für die Reaktion von Rhodanokomplexen, wobei die Polyglykole als kationische Oxonium-Komplexe formuliert sind:

$$[HO(CH_2CH_2OH)_n \cdot CH_2CH_2OH]\,(OH)_n + m[Me(SCN)_x]^{p-} \rightarrow [HO(CH_2CH_2OH)_n \cdot CH_2CH_2OH]^{n+}\,[Me(SCN)_x]_m^{p-}$$

$$n = m \cdot p; \qquad p \text{ und } n = \text{Ionenladung}$$

Als Extraktionsmittel sind unter Berücksichtigung der bekannteren Solventien nur Methylenchlorid, Methylenbromid und Methylenjodid brauchbar. Chloroform extrahiert trotz seiner Ähnlichkeit nicht oder nur sehr wenig. Der Grund für die Anwendbarkeit des Methylenchlorids wird in dessen Komplexbildung gesehen*. In den Tab. 1—3 wird eine Übersicht über die Extraktionsreaktionen der gebräuchlichsten Übergangsmetalle gegeben. Es ist zu ersehen, daß bei hohen Polymerisationsgraden des Glykols in vielen Fällen die Extrahierbarkeit abnimmt. An Stelle der Äthylenglykole sind ebenfalls Propylenglykole und andere Homologe der Reihe verwendbar. Die Absorptionsspektren der extrahierten Verbindungen im nahen UV- und sichtbaren Gebiet entsprechen weitgehend denen der entsprechenden Tributylammoniumsalze der in Frage stehenden Übergangsmetallkomplexe. Es werden ferner farblos bzw. mit gelblicher Farbe extrahiert die genannten Komplexe von Cadmium, Silber, Niob/Tantal, Zirkonium/Hafnium sowie verschiedener Seltener Erden usw.*.

* Hierüber sind Untersuchungen im Gange.

Die Extraktion der genannten Oxoniumkomplexe bietet gegenüber der Extraktion der analogen substituierten Ammoniumsalze verschiedene Vorteile. So werden z.B. die Chlorokomplexe von Übergangsmetallen oder deren anionische Komplexe mit organischen Säuren bei der Verwendung von Polyäthylenglykol nicht extrahiert. Infolgedessen lassen sich verschiedene Trennungen erzielen*.

Tabelle 1. *Die Reaktionen des Polyäthylenglykols-400***

Metall-Ion	Rhodano-Komplex		Jodo-Komplex	
Fe^{3+}	+++	rot	—	
Co^{2+}	+++	blau	—	
UO_2^{2+}	+++	gelb	+++	gelb
Bi^{3+}	+++	orange	+++	orange
Pd^{2+}	+++	gelbbraun	++++	braunrot
Pt^{4+}	++	gelb	+++	gelb
Hg^{2+}	++	farblos-gelblich	+++	farblos-gelblich

Tabelle 2. *Die Reaktionen des Polyäthylenglykols-1000***

Metall-Ion	Rhodano-Komplex		Jodo-Komplex	
Fe^{3+}	++++		—	
Co^{2+}	+++	Fällung	—	
UO_2^{2+}	+++		+++	
Bi^{3+}	++	Fällung	++++	Fällung
Pd^{2+}	++++		++++	Fällung
Pt^{4+}	+++		++++	Fällung
Hg^{2+}	+++		++++	Fällung

Tabelle 3. *Die Reaktionen des Polyäthylenglykols-6000***

Metall-Ion	Rhodano-Komplex		Jodo-Komplex	
Fe^{3+}	++++	Fällung	—	
Co^{2+}	++	drei Phasen	—	
UO_2^{2+}	+++		+	
Bi^{3+}	++		+	Fällung
Pd^{2+}	++++		++++	Fällung
Pt^{4+}	+++	Fällung	++++	rote Fällung
Hg^{2+}	+++		+	gelbe Fällung

** Die Extrahierbarkeit ist durch die Zeichen + oder — wiedergegeben. Es bedeutet: + extrahierbar, ++ gut extrahierbar, +++ quantitativ extrahierbar, ++++ sehr leicht extrahierbar.

Als Beispiel für die Extraktionsfähigkeit unter Verwendung von Polyglykolen wurde diese in bezug auf die Nachweismöglichkeit geringer Kobaltmengen untersucht.

* Hierüber sind Untersuchungen im Gange.

Der Nachweis des Kobalts

Die intensive Blaufärbung des Polyäthylenrhodano-Kobaltats als Lösung in Methylenchlorid erlaubt den Nachweis noch recht geringer Mengen von Co^{2+}-Ionen. Zur Maskierung verschiedener Fremdionen benutzt man hierbei Alkalifluorid.

Arbeitsvorschrift. Die nicht zu stark saure Probelösung (p_H 3) wird im Reagensglas mit Glasstopfen mit 5 Tr. 50%iger Kaliumrhodanidlösung und 5–10 Tr. 50%iger, wäßriger Lösung von Polyäthylenglykol-400 vermischt. Man fügt etwa 0,2—0,5 g Kaliumfluorid p.a. (Riedel De Haën) hinzu und extrahiert durch Umschütteln mit wenig (0,05 ml) Methylenchlorid. Eine Blau- oder Grünfärbung der nichtwäßrigen Phase zeigt Co an.

Nachweisempfindlichkeit: 0,5 μg Co.

Grenzkonzentration: 1:4000000.

Es sind auf diese Weise nachweisbar

0,5 μg Co neben 100 mg Fe^{3+}	Co:Fe	= 1:200000
1,0 μg Co neben 0,6 mg Ni^{2+}	Co:Ni	= 1:600
0,5 μg Co neben 10 mg Bi^{3+}	Co:Bi	= 1:20000
0,5 μg Co neben 10 mg Mn^{2+}	Co:Mn	= 1:20000

Zusammenfassung

Es wird eine Übersicht über die Extraktionsreaktionen von Übergangsmetallen als Polyäthylenglykol-Metallrhodaniden- bzw. -jodiden gegeben. 0,5 μg Kobalt sind als Polyäthylenglykol-Rhodanokobaltat auch neben größeren Mengen anderer Metallionen durch Extraktion nachweisbar.

Literatur

[1] Ziegler, M., u. O. Glemser: Angew. Chemie **68**, 411, 620 (1956). — [2] Ziegler, M., O. Glemser u. E. Preisler: Angew. Chem. **68**, 436 (1956); vgl. diese Z. **155**, 380 (1957). — Ziegler, M., O. Glemser u. N. Petri: Angew. Chem. **69**, 174 (1957); vgl. diese Z. **159**, 145 (1957/58).

Dr. M. Ziegler, Göttingen, Hospitalstr. 8/10

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Über die flammenphotometrische Bestimmung von Lithium, Natrium, Kalium und Calcium hat H. Barańska[1] neue Versuche angestellt. Unter den eingehaltenen Bedingungen [Flammenphotometer Zeiss, Modell III mit Farb- und Interferenzfiltern (67 I für Li, 59 für Na, 77 für K, 63 I für Ca), Acetylen-Luftflamme (Luftüberdruck 0,4 Atm., Acetylenüberdruck 25—40 mm Wassersäule), Messungen 10 min nach Anbrennen der Flamme] werden folgende Empfindlichkeiten festgestellt: Li 0,1 ppm, Na 1 ppm, K 0,5 ppm und Ca 5 ppm. Diese Werte

gelten nur, wenn die genannten Elemente in der untersuchten Lösung allein vorhanden sind. — Die gegenseitige Beeinflussung der Elemente wurde im Konzentrationsbereich 10—100 ppm untersucht. In Gemischen von Na + K + Ca ergab sich der größte Fehler (etwa + 20% relativ) bei der Na-Bestimmung, der kleinere (etwa + 9% relativ) bei der K-Bestimmung und der kleinste (etwa + 2% relativ) bei der Ca-Bestimmung. Auf die Li-Bestimmung hatte die Gegenwart von K den größten Einfluß (relativer Fehler etwa + 12%), Na störte weniger (relativer Fehler etwa + 4,5%), Ca noch weniger. — Die Beeinflussung der Li-Bestimmung durch Gegenwart von K steigt mit dem Anwachsen der K-Konzentration proportional an. Zur Vermeidung der Fehler sollen die Standardlösungen annähernd die gleiche Zusammensetzung haben wie die zu untersuchenden Lösungen, besonders in den Fällen, wenn es sich um gleichzeitige Bestimmung aller erwähnten Elemente nebeneinander handelt. Im Konzentrationsbereich von 0,1—20 ppm ist die gegenseitige Beeinflussung aller genannten Elemente bei der Analyse gering und befindet sich in üblichen Fehlergrenzen der flammenphotometrischen Methode.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 138—148 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. Chem., Warschau (Polen). M. Hřivnáč

Natrium. R. D. Bond und J. T. Hutton[1] finden, daß bei der *Natriumbestimmung mit einem EEL-Flammenphotometer* sowohl bei Verwendung eines Gelatine- als auch eines Interferenzfilters der *störende Calciumeinfluß* durch Zugabe von Schwefelsäure reduziert werden kann. Außerdem ist die noch hinterbleibende Störung unabhängig von anderen in der Probe enthaltenen Ionen und nur noch vom Calciumgehalt abhängig. Es muß dabei darauf geachtet werden, daß die Schwefelsäurezugabe äquivalent ist der Summe der Calcium- und sonstigen anwesenden Metallionen. Durch die Zugabe von Phosphationen könnte die Calciumintensität zwar stärker herabgesetzt werden, doch hängt die Intensitätsverringerung hier auch noch von anderen Störionen ab.

[1] Analyst **83**, 684—686 (1958). C.S.I.R.O. Div. Soils, Adelaide (Südaustralien). F. Rosendahl

Ein Verfahren zur Bestimmung von Natrium und Kalium in Gemischen, deren qualitative Zusammensetzung bekannt ist, mit Hilfe von Kationenaustauschern beschreibt G. Gabrielson[1]. Eine Probe der Lösung der Chloride z. B. wird eingedampft, und der Rückstand wird nach dem Trocknen gewogen. Eine zweite Probe von gleichem Volumen wird durch einen Kationenaustauscher in der Kalium- oder in der Natriumform geschickt. Durchlauf und Waschwasser werden wieder eingedampft, und der Rückstand wird getrocknet und gewogen. Aus den beiden Wägedaten kann der Gehalt der Mischung an Natrium und Kalium (oder an den Chloriden) berechnet werden. — *Berechnung.* Die Lösung enthalte vor der Austauscherbehandlung a g KCl + b g NaCl. Der Gesamtsalzgehalt ist also: $a + b = S_1$ (1). Nach der Austauscherbehandlung findet man bei Anwendung der K-Form: $S_2 = a + \frac{M_{KCl}}{M_{NaCl}} \cdot b$ (2) und bei Verwendung der Na-Form: $S_3 = b + \frac{M_{NaCl}}{M_{KCl}} \cdot a$ (3). Aus (1) und (2) folgt: $S_2 - S_1 = b \left(\frac{M_{KCl}}{M_{NaCl}} - 1\right)$ (4), und aus (1) und (3) ergibt sich: $S_1 - S_3 = a \left(1 - \frac{M_{NaCl}}{M_{KCl}}\right)$ (5). Aus diesen Gleichungen, in denen nur a und b unbekannt sind, lassen sich ihre Zahlenwerte berechnen. — *Austauscher.* Amberlite IR 120 (0,15—0,3 mm Korndurchmesser) wird in einer Schicht von 10 × 160 mm durch Behandlung mit 100 ml 3—4 n Lösung des betreffenden Chlorides und nachfolgendes Waschen bis zum Verschwinden der Chloridreaktion in die Na- bzw.

K-Form gebracht. — *Vorschrift.* 10 ml Lösung mit Natrium- und Kaliumchlorid werden eingedampft, und der Rückstand wird bei 150° C getrocknet. Ebenfalls 10 ml Lösung werden durch den Austauscher gegeben, der mit 50 ml Wasser gewaschen wird. Durchlauf und Waschwasser werden eingedampft, der Rückstand wird bei 150° C getrocknet. — Da die Zusammensetzung der Mischung meist unbekannt ist, empfiehlt es sich, beide Austauscherbehandlungen anzuwenden. Man hat dann 3 Wägungen auszuführen, aber der Fehler wird kleiner und beträgt maximal 2%. Das Verfahren läßt sich auch auf Gemische von Erdalkalisalzen oder von Kobalt und Nickel anwenden. Allerdings dürfen die Salze nicht hygroskopisch oder zersetzlich sein. — Es wird noch ein anderes Verfahren beschrieben, bei dem eine Probe durch einen Kationenaustauscher in H-Form geschickt und die ablaufende freie Säure titriert wird. Dieses Verfahren ist aber ungenauer als das zuvor erwähnte.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 146—151 (1959). Elektrokemiska AB., Bohus (Schweden). R. Klement

Calcium. Alizarin bzw. sein wasserlösliches Derivat Alizarinsulfosäure (Alizarin S), bilden mit Zirkonium einen säurebeständigen rotvioletten Farblack, der wie bekannt zur Fluorbestimmung dient. Die *Zirkoniumfluorid-Alizarinlösung* kann nach H. Weisz[1] zu einem empfindlichen *Nachweis für Calcium* verwendet werden. Gibt man zu der durch Fluorionen entfärbten Zirkonium-Alizarinlösung Ca^{2+}-Ionen, so wird unter Bildung von Calciumfluorid das Fluor dem Komplex entzogen und das demaskierte Zirkonium bildet wieder den Farblack. *Barium* und *Strontium stören* die Reaktion, da sie ebenfalls schwerlösliche Fluoride zu bilden vermögen, sie müssen also maskiert werden. Das geschieht am besten durch Überführen der Erdalkalimetalle in die Sulfate. Calciumsulfat vermag mit der Reagenslösung zu reagieren, während die fast unlöslichen Sulfate des Bariums und Strontiums keine Reaktion eingehen. 0,5 μg Ca ergeben mit der Zirkoniumfluorid-Alizarinlösung bereits eine deutliche Reaktion. — Das Verfahren kann zur *Unterscheidung von Leitungswasser* und *destilliertem Wasser* dienen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 32—35. T. H. Wien. R. Wotschke

Die Bestimmung von Barium als Sulfat in Gegenwart von Eisen. Y. Jeannin und Cl. Duval[1] führten Untersuchungen durch, um die Art und Stärke des Einschlusses von Eisen bei der gravimetrischen Bestimmung von Bariumsulfat zu bestimmen. Vergleichende Untersuchungen zeigten, daß die Menge des durch den Sulfatniederschlag zurückgehaltenen Eisens von der in der Lösung enthaltenen Eisenmenge unabhängig war. Die bei den Reihenuntersuchungen maximal zurückgehaltene Eisenmenge betrug 1,08%, berechnet auf ein Bariumsulfat-Trockengewicht von 0,2127 g. Die Fällung wurde beim Kochen durchgeführt, die Absitzzeit betrug 18 Std bei 15° C. Das Eisen entstammte einer ungesättigten Eisenchloridlösung. Die nachfolgenden Eisenbestimmungen wurden gravimetrisch, mikrochemisch und als Oxinat durchgeführt. Verff. diskutierten die verschiedenen Auffassungen über die Art der Bindung des Eisens an den Bariumsulfatniederschlag. Jedoch konnten weder durch infrarotspektroskopische noch durch röntgenographische Messungen endgültige Entscheidungen getroffen werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 61—63. École nat. supér. chim. Paris (Frankreich). R. Wotschke

Der Nachweis von Barium und Strontium durch Tüpfeln mit Natriumrhodizonat kann nach H. Weisz[1] in 1 Tr. vorgenommen werden. Zunächst werden durch Tüpfeln mit 0,1%iger Natriumrhodizonatlösung die Rhodizonate der beiden Ionen hergestellt. Das überschüssige Rhodizonat wird durch zweimaliges Auftragen von

je 1 Tr. Essigsäure (1:2) entfernt. Nun wird mit 1%iger Silbernitratlösung angetüpfelt, wobei nur das Strontium blauviolettes Silberrhodizonat zu bilden vermag, während das Bariumrhodizonat unverändert bleibt. Bei Abwesenheit von Sr bleibt die rotbraune Färbung des Bariumrhodizonatniederschlages unverändert. Dann wird mit 2%iger Ammoniumoxalatlösung angetüpfelt und kurz über Ammoniak geräuchert, wobei Strontiumrhodizonat (unter Bildung von Strontiumoxalat) und Silberrhodizonat entfärbt werden, das weit stabilere und unlöslichere Bariumrhodizonat bleibt intakt. Nach gründlichem Spülen mit Wasser hinterbleibt ein rotbrauner Fleck von Bariumrhodizonat falls Barium vorhanden ist. Auf diese Weise können etwa 0,3 μg Strontium neben der zehnfachen Bariummenge und etwa 0,5 μg Barium neben der zehnfachen Menge Strontium nachgewiesen werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 29—31. T.H. Wien R. Wotschke

Germanium. Als neues Reagens für die *photometrische Germaniumbestimmung* beschreiben N. F. Kazarinova und N. L. Vasilieva[1] das *9-[p-(N-Dimethylamino)]-phenyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoron*. Es hat vor dem üblichen Phenylfluoron den Vorteil, daß saure Lösungen der Verbindung mit Germanium bis 1,2 μg GeO_2/ml stabil sind und ohne Zugabe von speziellen Stabilisatoren zur photometrischen Germaniumbestimmung dienen können. — *Synthese des Reagenses.* 18 g (0,072 Mol) frischhergestelltes Triacetylhydroxyhydrochinon und 5 g (0,035 Mol) p-Dimethylaminobenzaldehyd löst man unter Erwärmen in einem Gemisch aus 80 ml Äthanol, 80 ml Wasser und 8 ml konz. Schwefelsäure, kocht die Lösung 10 Std auf dem Wasserbad und läßt weitere 10 Std bei Zimmertemperatur stehen. Den abfiltrierten orangeroten Niederschlag löst man wieder in dem oben angegebenen Lösungsmittelgemisch, kocht mit etwas Aktivkohle auf, filtriert und bringt die Lösung mit Ammoniak auf p_H 7, wobei der rote Niederschlag des 9-[-p-(N,N-Dimethylamino)]-phenylfluorons ausfällt. Man filtriert noch heiß und wäscht mit heißem Wasser ammoniakfrei. Die in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung löst sich in Alkalien und in Säuren beim Erwärmen oder bei Äthanolzusatz. Die gelbe Farbe der Lösung in verd. Salzsäure schlägt in Gegenwart von Germanium nach Orange um. Bei geringen Germaniumkonzentrationen (< 1 μg GeO_2/ml) folgt die Farbe dem Lambert-Beerschen Gesetz. Es werden noch 0,05 μg GeO_2/ml erfaßt, photometriert wird mit Grünfilter für 600—580 mμ. Arsen und Wismut sind ohne Einfluß auf die Bestimmung, Sb^{III}, Sn^{IV} und Mo^{VI} reagieren auch mit dem Reagens, doch ist die Empfindlichkeit wesentlich geringer. — *Analysengang.* Von der 0,75—1 n salzsauren Analysenlösung nimmt man 8 ml (entsprechend höchstens 10 μg GeO_2, bei höheren Konzentrationen nimmt man entsprechend weniger ab und füllt mit 0,9 n Salzsäure auf 8 ml auf) in ein graduiertes Reagensglas ab und versetzt mit 2 ml 0,05%iger Reagenslösung (0,5 g in 50 ml 60—70° C heißer 0,9 n Salzsäure gelöst und mit Äthanol auf 100 ml aufgefüllt). Man läßt 1 Std stehen und photometriert dann in einer 10 mm-Küvette wie oben beschrieben. Eine Eichkurve wird wie üblich aufgenommen, die Messungen müssen bei gleicher Temperatur erfolgen.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 677—681 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Uraler Zweigstelle Akad. Wiss. SSSR, Sverdlovsk. K. Hertzog

Trennung von Titan und Zirkonium mit Ionenaustauschern. T. A. Beljavskaja, I. P. Alimarin und I. F. Kolosova untersuchen die Adsorption von Ti^{4+} und Zr^{4+} an Anionen- und Kationenaustauschern aus salzsaurer Lösung verschiedener Konzentration. An Anioniten erfolgt keine Sorption, an den Kationiten SBS und KU-2 lassen sich beide Metalle trennen, wobei sich der Austauscher KU-2 als besser erweist. — *Arbeitsweise.* In die Säule von 11 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser gibt man den Ionenaustauscher KU-2 in der H^+-Form und wäscht mit 1 n

Salzsäure. Dann läßt man die 1 n salzsaure Titan- und Zirkoniumsalzlösung durchlaufen und wäscht mit 1 n Salzsäure titanfrei. Das Zirkonium eluiert man mit 4 n Salzsäure. Ti wird mit Chromotropsäure photometrisch, Zr mit Arsenazo bestimmt. Auf diese Art lassen sich Zirkonium und Titan noch trennen, wenn sie in den Verhältnissen Ti : Zr = 1000 : 1 bis 1 : 10000 vorliegen (200—0,005 mg Ti, 0,2 bis 50 mg Zr).

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 668—670 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ. Moskau. H. Nieswand

Einige Methoden zur turbidimetrischen Mikrobestimmung des Phosphors als Strychninphosphomolybdat wurden von A. J. Hegedüs und M. Dvorszky[1] kritisch geprüft. Es wurde der Einfluß der Temperatur, der Konzentration an Säure, Strychnin, Molybdän und von Fremdstoffen untersucht. In 0,2—0,3 n Salpetersäure bildet sich das Salz $Strychnin_3[N(Mo_{12}O_{40})]$, bei Gegenwart von Phosphor dagegen entsteht in 1,5—1,6 n salpetersaurer Lösung das zur Bestimmung dienende Salz $Strychnin_3[P(Mo_{12}O_{40})]$. — Auf Grund der Untersuchungen wird folgende *Arbeitsvorschrift* empfohlen. Man versetzt die Probelösung, die bis zu 25 μg P enthalten kann, in einem 25 ml-Meßkolben mit 3,7 ml 8 n Salpetersäure von 20° C und 2,5 ml Reagenslösung (siehe unten) von 20° C, schüttelt um, füllt mit Wasser (20° C) zur Marke auf und schüttelt wieder um. Den Meßkolben stellt man 1 Std in ein Wasserbad von 20° C und mißt dann die Extinktion in einer 3 cm-Zelle mit dem Pulfrich-Photometer und Filter S 53 gegen eine ebenso behandelte Blindlösung der Reagentien. — Zur Darstellung der *Reagenslösung* versetzt man 7,2000 g MoO_3 und 2,2631 g Na_2CO_3 mit 80 ml Wasser und bringt das Molybdänoxyd durch Erwärmen in Lösung. Nach dem Abkühlen gibt man zur Lösung 130,3 ml 8 n Salpetersäure und 20 ml genau 2%ige Strychninnitratlösung, mischt, verdünnt im Meßkolben auf 250 ml und filtriert nach einem Tag in eine braune Flasche.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 141—159. Forsch.-Inst. nachrichtentechn. Ind., Tungsram, Budapest (Ungarn). G. Denk

Eine Farbreaktion zum Nachweis von Sulfationen teilt H. Weisz[1] mit. Die Methode beruht auf der Reaktion des Bariumions mit Natriumrhodizonat, wobei ein rotbrauner Niederschlag entsteht. Wirkt Sulfation ein, so wird unter Bildung von Bariumsulfat Rhodizonat in Freiheit gesetzt, was eine Entfärbung des rotbraunen Tüpfelfleckens auf dem Papier zur Folge hat. Bei der Prüfung sehr verd. Sulfatlösungen besteht die Gefahr, daß eine eintretende Aufhellung neben der sehr intensiven Farbe des überschüssigen Bariumrhodizonats übersehen wird. Es wird eine Arbeitsweise vorgeschlagen, bei welcher anstatt der Aufhellung eine Farbänderung eintritt. Rhodizonat reagiert mit einer Reihe von Metallionen, man erhält beispielsweise durch eine entsprechende Reaktion mit Silberionen einen blauvioletten bis schwarzen Niederschlag. Tüpfelt man einen Bariumrhodizonat-Tüpfelfleck mit Silbernitratlösung an, so kann keine Farbänderung eintreten, vorausgesetzt, daß alles überschüssige Rhodizonat entfernt worden ist. Durch Zugabe von Sulfatlösung wird unter Bildung von Bariumsulfat Rhodizonat in Freiheit gesetzt, welches mit den vorhandenen Silberionen blauviolettes Silberrhodizonat bildet, dessen Färbung selbst bei geringen Mengen neben dem rotbraunen überschüssigen Bariumrhodizonat gut zu erkennen ist. Als Reagentien werden 0,1%ige Bariumnitratlösung, 0,1%ige Natriumrhodizonatlösung und 0,5%ige Silbernitratlösung verwendet. Der Probetropfen soll essigsauer sein. Je nach vorhandener Sulfatmenge tritt nach einigen Sekunden bis zu 1 min Verfärbung nach Blauviolett ein. 0,5 μg SO_4^{2-} können noch nachgewiesen werden. Halogenionen höherer Konzentration stören durch Verbrauch an Silberionen. In diesem Falle wird nach Zugabe des Probetropfens nochmals mit Silbernitratlösung nachgetüpfelt. Gleiches gilt für Störungen durch

Sulfidionen. Störungen durch Sulfitionen, wobei die Rhodizonate des Silbers und des Bariums entfärbt werden, werden durch Zugabe von Formaldehyd zur Probelösung verhindert. Chromat und Phosphat stören nicht.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 26—28. Inst. anorg. allg. Chem., T.H. Wien (Österreich). R. Wotschke

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Elementaranalysen mit Strahlenquellen sind wesentlich billiger und können schneller ausgeführt werden als die klassischen Methoden, berichtet J. S. Wiberley[1] in einem zusammenfassenden Artikel. Verf. behandelt die Prinzipien der *Schwefelbestimmung* durch γ-Strahlenabsorption von Eisen-55 in *Pretroleumproben*[2]; der *Wasserstoffbestimmung* in Kohlenwasserstoffen mit Hilfe der β-Strahlen von Strontium-90 durch Absorption[3] oder Rückstreuung[4] und der Wasserstoffbestimmung in flüssigen Proben durch Neutronenabbremsung[5] oder Neutronenaktivierungsanalyse[6].

[1] Microchemic, J. **2**, 219—227 (1958). Socony Mobil Oil Co., Inc., Brooklyn, N.Y. (USA). — [2] Hughes, H. C., u. J. W. Wilczewski: Analyt. Chemistry **26**, 1889 (1954); vgl. diese Z. **148**, 437 (1955/56). — [3] Jacobs, R. B., L. G. Lewis u. F. J. Piehl: Analyt. Chemistry **26**, 324 (1954); vgl. diese Z. **154**, 212 (1957). — [4] Müller, D. C.: Analyt. Chemistry **29**, 975 (1957); vgl. diese Z. **160**, 370 (1958). — Müller, R. H.: Analyt. Chemistry **29**, 969 (1957); vgl. diese Z. **160**, 370 (1958). — [5] Apparate in USA verkäuflich, Firmen im Original angegeben. — [6] Boyd, G. E.: Analyt. Chemistry **21**, 335 (1949). — Atchison, G. J. u. W. H. Beamer: Analyt. Chemistry **28**, 237 (1956); vgl. diese Z. **154**, 34 (1957). Klaus Brodersen

Gleichzeitige Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen. P. N. Fedoseev und M. Ja. Sobko[1] haben eine Methode ausgearbeitet, die auf der Reaktion der freien Halogene mit den Salzen der anderen Halogene beruht. So wird das bei der Verbrennung entstandene freie Chlor über auf 680° bis 720° C erhitztes KBr oder NaBr geleitet und macht Br_2 frei, das bei 480—520° C aus KJ J_2 freimacht, welches titrimetrisch bestimmt wird. — *Arbeitsweise.* Die Apparatur (Abb. im Original) besteht aus einem leeren Quarzverbrennungsrohr (800 mm lang) und zwei Absorptionsrohren (je 140 mm lang), die mit je 30—35 g KBr und KJ gefüllt sind, einem Rohr mit feuchtem KJ und einem Absorptionsgefäß nach Winkler mit 10%iger KJ-Lösung. Mit einer Füllung der Absorptionsrohre kann man bei Einwaagen von 0,1—0,05 g 30—50 Bestimmungen ausführen. Bei der Analyse läßt man einen O_2-Strom mit einer Geschwindigkeit von 150—250 ml/min durch die Apparatur strömen. Während der Analyse wird das Verbrennungsrohr auf 800—900° C erhitzt. Der bewegliche Ofen erhitzt auf 750—800° C. Die Absorptionsrohre werden auf die oben angegebenen Temperaturen erhitzt. Je nach der Art des Stoffes dauert eine Verbrennung 10—30 min. Nach der Analyse läßt man die Absorptionsgefäße abkühlen und wägt sie aus, das feuchte KJ und die KJ-Lösung aus dem Winkler-Gefäß führt man quantitativ in einen Kolben über und titriert mit 0,05 n Thiosulfatlösung das freie Jod. Die Berechnung erfolgt nach folgenden Formeln: 1. Bestimmung von Chlor und Brom: $\%Cl = 79{,}752\, b_1/A$ (I); $\%Br = (170{,}02 \cdot b_2 - 179{,}75 \cdot b_1)/A$ (II). 2. Bestimmung von Chlor und Jod: Der Chlorgehalt wird nach Formel (I) berechnet, der Jodgehalt nach $\%J = (12{,}692 \cdot K \cdot N - 285{,}47 \cdot b_1)/A$ (III). 3. Bestimmung von Brom und Jod: $\%Br = 170{,}02\, b_2/A$ (IV); $\%J = (12{,}692 \cdot K \cdot N - 270{,}02 \cdot b_2)/A$ (V). 4. Bestimmung von Chlor, Brom und Jod:

Der Chlorgehalt wird nach Formel I, der Bromgehalt nach Formel II und der Jodgehalt nach Formel V berechnet. — Es bedeuten in den Formeln: A = Einwaage, K = Menge Thiosulfatlösung, N = Faktor der Thiosulfatlösung, b_1 = Gewichtsänderung des Rohres mit KBr, b_2 = Gewichtsänderung des Rohres mit KJ. — Der Fehler beträgt bei dieser Methode 0,1—0,2%; eine Bestimmung dauert etwa 50 bis 60 min.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 595, 702—705 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Schiffsbau-Inst. Nikolaev. H. Nieswand

2. Qualitative und quantitative Analyse

Über die chromatometrische Bestimmung der aliphatischen Alkohole mit 1 bis 5 C-Atomen haben J. Jaulmes und R. Mestres[1] Untersuchungen angestellt. Im allgemeinen wird folgendermaßen verfahren: In einen 250 ml-Schliffkolben gibt man nacheinander 20 ml Kaliumdichromatlösung (33,791 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter), 20 ml Schwefelsäure (1 + 1, v/v) und 10 ml der alkoholischen Lösung. Nach jeweiligem Zusatz wird gut umgeschüttelt. Die Oxydation ist nach 30 min beendet. Der Überschuß an Dichromat wird mit Eisenammoniumsulfat (135,1 g/l) titriert, wobei 4 Tr. Eisen(II)-o-Phenantrolin als Indicator zugesetzt werden. *Äthanol* wird unter diesen Bedingungen quantitativ zu Essigsäure oxydiert. Mit den erhaltenen Werten könnte eine internationale Alkoholtabelle aufgestellt werden. *Methanol* wird über Formaldehyd und Ameisensäure in 12 Std quantitativ zu CO_2 oxydiert. Höhere primäre Alkohole *(Propanol, n-Butanol* und *n-Pentanol)* mit gerader Kette bilden außer der zugehörigen Säure noch kleinere Mengen niederer Säuren, von denen die Ameisensäure nach 12 Std verschwindet. Primäre Alkohole mit verzweigter Kette *(Isobutylalkohol, Isoamylalkohol)* geben neben der zugehörigen Säure eine niedere Säure und ein Keton. Bei der Oxydation von *Isopropylalkohol* erhält man quantitativ Aceton. Die tertiären Alkohole *Trimethylcarbinol* und *Dimethyläthylcarbinol* werden sehr langsam oxydiert, aus *Allylalkohol* entsteht rasch Ameisensäure, die in einigen Stunden zu CO_2 verbrennt, *Benzylalkohol* und *Milchsäure* geben Benzoesäure und Essigsäure.

[1] Chim. analytique (Paris) **40**, 413-424 (1958). Fac. Pharmac. Montpellier (Frankreich). B. Rossmann

Thiole. *Ein Schema zur colorimetrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Thiolen* gibt B. Saville[1] an. Thiole und Verbindungen mit SH-Gruppen können leicht in S-Nitrosoderivate übergeführt werden. Letztere hydrolysieren bei Gegenwart von Quecksilber(II)-ionen unter Abspaltung der äquivalenten Menge salpetriger Säure, die zur reproduzierbaren Ausbildung eines Azofarbstoffes aus Sulfanilamid und N-1-Naphthyläthylendiamin benutzt wird. Die Reaktion ist sehr empfindlich, so daß $2 \cdot 10^{-8}$ g-Äquivalente Thiol/ml noch bestimmt werden können. — *Arbeitsweise.* In einem 25 ml-Meßkolben gibt man zu 5 ml der Lösung A (siehe unten) 1 ml wäßrige oder alkoholische Thiollösung (0,00002—0,0005 m) und läßt je nach Art des Thiols $^1/_2$—5 min stehen. Nach Zugabe von 1 ml 0,5%iger wäßriger Ammoniumsulfatlösung wird zwecks Zerstörung von überschüssigem Nitrit einige Sekunden kräftig geschüttelt, nach 1—2 min mit 10 ml Lösung B versetzt und anschließend mit Lösung C aufgefüllt. Nach 10 min photometriert man mit gelbgrünem Licht gegen einen analog angesetzten Blindwert (Spekker-Absorptiometer, Ilford-Filter Nr. 605). Die Auswertung erfolgt an Hand von Eichkurven. — *Lösung A* wird bei Bedarf durch Mischen von 1 Vol. 0,01 m Natriumnitritlösung und 9 Vol. 0,2—1,0 m Schwefelsäure hergestellt. — *Lösung B.* 1 Vol. 1%ige Quecksilber(II)-chloridlösung + 4 Vol. 3,4%ige Sulfanilamidlösung in 0,4 n Salzsäure. — *Lösung C.* 0,1%ige Lösung von N-1-Naphthyläthylendiamindihydrochlorid in 0,4 n Salzsäure;

muß täglich frisch bereitet werden. — Die Genauigkeit der Methode ist von der Thiolkonzentration abhängig und beträgt ± 10, $\pm 2-3$ und $\pm 1\%$ bei 0,00002, 0,0001 bzw. 0,0004 m Lösungen.

[1] Analyst **83**, 670—672 (1958). Chem. Def. Exp. Establ., Porton Down, Salisbury, Wilts (England). H. Garschagen

Zur colorimetrischen Mikrobestimmung von Thiolen mit N-Äthyl-maleinimid in alkoholischem Milieu zieht J. Broekhuysen[1] die farbigen Reaktionsprodukte heran, die nach einer qualitativen Beobachtung von R. Benesch, R. E. Benesch, M. Gutcho und L. Laufer[2] dann auftreten, wenn man die Reaktionsmasse alkalisch macht. In Modellversuchen mit 2-Mercapto-äthanol zeigt der Verf., daß die bei 515 mμ photometrisch gemessenen Farbintensitäten und deren zeitliche Änderungen stark von den Arbeitsbedingungen abhängen. Unter 17 verschiedenen Lösungsmitteln erweisen sich nur Äthanol, Isopropanol, Äthanolamin und in geringerem Maße auch Äthylenglykol als geeignet, jedoch ist das gewählte Lösungsmittel stets in gleicher Menge anzuwenden, da es mit dem Reagens N-Äthylmaleinimid Reaktionsprodukte von ähnlicher Färbung ergibt wie die zu bestimmenden Thiole. Bei gleichbleibender Reagens- und Thiolkonzentration steigen die gemessenen Extinktionen mit wachsendem Zusatz von Kalilauge, gleichzeitig werden sie zeitlich unbeständiger. Mit steigendem Reagenszusatz durchläuft die Färbung ein Maximum. Die Meßwerte sind bei hohen Reagensmengen zeitlich stabil. — *Arbeitsvorschrift.* In einem kleinen Reagensglas gibt man zu 0,2 ml einer 0,5 m Lösung von N-Äthylmaleinimid in Isopropanol 1 ml einer Lösung des Probenmaterials in Isopropanol und läßt 4—5 min stehen. Dann fügt man 1 ml einer isopropanolischen 0,025 n Kalilauge hinzu, schüttelt um und verdünnt mit 2,5 ml Isopropanol. 10 min nach Zusatz der Kalilauge photometriert man bei 515 mμ. Das Beersche Gesetz ist für Konzentrationen von 0,01—0,1 μ Mol Thiol erfüllt. — Zur Deutung der beschriebenen Einflüsse schlägt der Verf. ein einfaches Reaktionsschema vor.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 542—547 (1958). Service de Recherches du C.E.R.I.A., Bruxelles (Belgien). — [2] Science **123**, 981 (1956). H. Hartkamp

Die spektrophotometrische Bestimmung von Perrhenat in Gegenwart von Kaliumnitrat und Kaliumchlorid in organischen Rhenium-Komplexverbindungen hat J. B. Headridge[1] ausgearbeitet. Die organischen Verbindungen werden mit Natriumperoxyd in einer Parr-Mikrobombe aufgeschlossen, die Schmelze wird in Wasser gelöst, angesäuert, das Kohlendioxyd verkocht und diese Lösung zur Messung benutzt. Das Absorptionsmaximum von Perrhenatlösung liegt bei 228 nm; bei dieser Wellenlänge absorbieren anwesende Chloride sehr stark. Die optimale Wellenlänge zur Bestimmung von Perrhenat in Gegenwart von Chloriden und Nitraten liegt bei 258 nm. Bei dieser Wellenlänge beträgt der molare Extinktionskoeffizient von Perrhenat 740 und von Nitrat 2,1. Es wird in einer 0,65 m Lösung von reinstem Natriumchlorid (das ist die Konzentration, die durch das Aufschlußmittel entsteht) im Bereich bis 250 μg/ml Re das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Allerdings zeigt die Natriumchloridlösung bereits eine geringe Absorption, die bei der Aufstellung der Einmeßkurve durch Kompensationsmessung ausgeschaltet werden kann. Wenn das Verhältnis Stickstoff : Rhenium nicht über 8:1 liegt, werden die Werte für das ermittelte Perrhenat um weniger als 2,5% erhöht. Auch dieser Einfluß könnte durch eine Kompensationsmessung oder auch rechnerisch beseitigt werden, wenn man den Stickstoffgehalt der zu analysierenden Lösung nach einer gebräuchlichen Methode vorher bestimmt. Die genaue Ausführung der Methode soll veröffentlicht werden.

[1] Analyst **83**, 690—691 (1958). Univ. Sheffield (England). H. Pohl

2,4-Dinitrophenylhydrazone ungesättigter Ketone lassen sich nach E. Zoch[1] papierchromatographisch trennen indem nach der aufsteigenden Methode oder der Rundfiltermethode auf Papier 2043b, acetyliert, von Schl. & Sch. chromatographiert wird. Als Fließmittel dient 65%iges wäßriges n-Propanol. Die Dinitrophenylhydrazone werden in einer 0,1%igen Lösung in Äthylacetat in einer Menge von 20—30 μg aufgetragen. Infolge der Eigenfarbe oder auch im UV-Licht sind die Flecken gut zu erkennen. Es ist so möglich, Isomere ungesättigter Ketone als Dinitrophenylhydrazonderivate zu trennen und zu identifizieren. Mit der Methode läßt sich der Verlauf der Kondensationsreaktion zwischen Ketonen untersuchen. An 8 Beispielen wird die Brauchbarkeit durch die unterschiedlichen R_f-Werte bewiesen.

[1] Chemiker-Ztg. **82**, 830—832 (1958). Univ. Homburg (Saar). B. Rossmann

Tüpfelteste für aliphatische und aromatische Nitrile beschreiben F. Feigl, V. Gentil und E. Jungreis[1]. Verff. stellen fest, daß aromatische und aliphatische Cyanide bei Pyrolyse in Gegenwart von Schwefel Rhodanwasserstoff abspalten, während beim trockenen Erhitzen mit einem Gemisch von Calciumoxyd und Calciumcarbonat auf 150° C nur aliphatische Cyanide Cyanwasserstoff freimachen. Durch den Nachweis des entstandenen Rhodan- bzw. Cyanwasserstoffes gelangt man zu neuen Nachweisen für Cyanide. Allerdings ist die pyrolytische Abspaltung von Rhodanwasserstoff nicht für Cyanide spezifisch, weil sie auch bei Verbindungen erfolgt, die im Molekül eine C = N-Gruppe enthalten. Die zweite Reaktion dagegen ist für aliphatische Nitrile spezifisch. — *Nachweis von aromatischen und aliphatischen Cyaniden.* Eine kleine Probemenge wird in einem Mikroprüfgläschen mit etwa 100 mg Schwefel gemischt und das Röhrchen mit einem Stückchen Filterpapier bedeckt, welches mit 1%iger saurer Eisen(III)-nitratlösung angefeuchtet ist. Man erhitzt über freier Flamme von oben nach unten. Bei positivem Ausfall bildet sich ein mehr oder weniger intensiv ausgeprägter roter Fleck aus. — *Nachweis von aliphatischen Cyaniden.* Sehr wenig Probe wird im Mikroprüfglas mit einigen 100 mg Calciumcarbonat/Calciumoxydgemisch (1:1) gemischt und in ein Glycerinbad von 250° C eingestellt. Auf das Prüfglas legt man ein Filtrierpapierstück, das mit Kupfer(II)-acetat-Benzidinlösung befeuchtet worden ist. Bei positivem Ausfall des Nachweises entsteht nach 3—4 min ein blauer Flecken. — Die Nachweisgrenzen der Methoden liegen je nach Art der Substanzen zwischen 1 und 50 μg.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 47—50. Lab. Prod. Mineral, Minist. Agricult. Rio de Janeiro (Brasilien). H. Garschagen

Über Methoden zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von organischen Säuren und Säureanhydriden berichtet S. Veibel[1] in einem Sammelreferat. Die Säuren können durch Salzbildung mit *S-Benzylisothioharnstoffchlorid* erfaßt werden. Die Salze sind durch typische Kristallbildung charakterisiert. Für die *Esterbestimmung* wird *4-Bromphenacylbromid (α-4-Dibromacetophenon)* oder *p-Nitrobenzylchlorid (-bromid)* benutzt. Zur Bildung von *Amiden* und *Aniliden* werden Carbonsäuren mit Thionylchlorid in Chloride übergeführt und diese dann mit Ammoniak oder Anilin umgesetzt. Bei *Dicarbonsäuren* mit 2 oder mehr C-Atomgruppen zwischen den Carboxylgruppen entstehen mit Thionylchlorid Ketone, teils unter Ringbildung, teils unter Verlust eines C-Atoms. Die *Aminosäuren* lassen sich nicht nur über die Carboxylgruppe bestimmen, sondern man kann auch die Aminogruppe binden, z.B. mit Dinitro-3,5-benzoylchlorid oder mit p-Toluolsulfonylchlorid. Auch die Verteilungschromatographie wird zur Bestimmung von Carbonsäuren herangezogen. Die Charakterisierung der Anhydride von Mono- oder Dicarbonsäuren wird ebenfalls besprochen. Zur Erkennung der Ester werden diese mit

Hydroxylamin in ein Hydroxam umgesetzt, das mit Eisen(III)-chlorid eine Rotfärbung gibt. Bei mineralsauren Estern lassen sich die Säuren nach Verseifung in üblicher Weise nachweisen. Andere Ester kann man mit Thioharnstoff in Salze des S-Alcoylisothioharnstoffs umsetzen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Rücktitration nach Verseifung mit Salzsäure und anschließender Ausfällung mit S-Benzylisothioharnstoff. Die Säureanteile und der Alkoholrest lassen sich ebenfalls identifizieren. Für sämtliche Verfahren sind Arbeitsvorschriften angegeben.

[1] Chim. analytique **41**, 12—17 (1959). Techn. Univ. Kopenhagen (Dänemark).
B. Rossmann

Zur Auftrennung der höheren Fettsäuren benutzt H. Sulser[1] die aufsteigende Radialpapierchromatographie. Dazu wird ein rechteckiger Papierbogen (Schl. & Sch. 2043b matt oder 2040b matt) so geschnitten, daß in der Mitte der oberen Längsseite ein Docht von 2 cm Breite und 6—8 cm Länge stehen bleibt. Die Bogen werden mit einer Haltevorrichtung vertikal in die Kammer eingehängt. Das Papier wird mit einer 10%igen Paraffinöl subliquidum-Lösung in Benzin imprägniert. Zur Gewinnung der Fettsäuren wird das Fett verseift, das Unverseifbare ausgeschüttelt; die Fettsäuren werden durch Ansäuern abgeschieden und mit Äther extrahiert. Nach dessen Verdampfen verwendet man etwa 450 mg der isolierten Fettsäuren, löst diese in 1 ml Chloroform und fügt noch 1 ml Undecan zu. Von der Lösung bringt man 4—6 μl (900—1350 μg Fettgemisch) strichförmig auf die Papierzunge. Diese taucht dann in den Trog mit dem Fließmittel ein, das aus 90%iger Essigsäure besteht. Nach einer Chromatographierzeit von 36 Std kann die Anfärbung vorgenommen werden. Da die einzelnen Fettsäuren sich radial ausgebreitet haben, kann man mit verschiedenen Färbungsmitteln arbeiten. Dazu wird der Bogen in der Mitte der Zunge durchschnitten und später nach den Anfärbungen wieder zusammengeklebt. So wird die eine Hälfte zur Überführung in die Kupferseifen in einer Lösung von 10 ml gesätt. wäßriger Kupferacetatlösung in 500 ml Wasser 15 min gebadet und anschließend 15 min in fließendem Wasser behandelt. Dann bringt man sie 10 min in eine Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung (12 g $K_4Fe(CN)_6$ gelöst in 1000 ml Wasser) und anschließend wässert man wieder 15 min. Auf diese Weise treten die gesätt. Fettsäuren besonders stark hervor. Die andere Hälfte des Chromatogramms wird mit einer 1%igen wäßrigen Natriummetaperjodatlösung und nach 3—4 min mit einer frisch hergestellten 1%igen wäßrigen Kaliumpermanganatlösung besprüht. Dann wird das überschüssige Kaliumpermanganat durch Waschen mit Wasser entfernt. Nach dem Trocknen besprüht man mit einer Benzidilösung (1 g Benzidin, 8 g Trichloressigsäure, 20 ml wasserfreie Essigsäure, 12 ml Wasser, 160 ml absol. Alkohol). Die Fettsäureringe sind durch dunkelblaue Streifen auf hellblauem Untergrund zu erkennen. Diese Methode ist spezifisch für ungesättigte Fettsäuren. — Mit der doppelten Färbung kann man *Ölsäure* und *Palmitinsäure* unterscheiden. Die Unterschiede von hydrierten und unhydrierten Fetten sind leicht darzustellen. Es wird dies für *Schweinefett*, *Palmöl* und *Cocosfett* nachgewiesen und durch Abbildungen veranschaulicht.

[1] Mitt.-Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **49**, 264—272 (1958). Lab. Eidg. Gesundheitsamt, Bern (Schweiz). B. Rossmann

Zur Bestimmung von Nitroguanidin in der Reinsubstanz und in Treibladungen empfehlen M. Roth und R. F. Wegman[1] die Reduktion mit gepufferter Titantrichloridlösung, die glatt nach der Gleichung: $-NO_2 + 6Ti^{3+} + 6H^+ \rightarrow -NH_2 + 6Ti^{4+} + 2H_2O$ verläuft, wenn man die Probe zu der gepufferten Titanlösung zusetzt (nicht umgekehrt!). Als Puffer wird Natriumacetat gegenüber Kaliumcitrat bevorzugt. — *Ausführung.* Man löst etwa 2,7 g getrocknete Substanz im 1000 ml-Meßkolben mit 750 ml heißem Wasser und füllt nach dem Erkalten zur Marke auf.

Man bringt 50 ml davon in ein Titriergefäß, das bereits 50 ml 0.2 n $TiCl_3$-Lösung und 25 ml Puffer p_H 11,5 (1 Teil Natriumacetattrihydrat + 1 Teil Wasser; auf je 25 ml der Lösung werden 7 ml 30%ige Natronlauge zugesetzt) in Kohlendioxydatmosphäre enthält. Man rührt etwa 3 min mit einem Magnetrührer unter Ausschluß des Luftsauerstoffs, gibt 25 ml Salzsäure (1 + 1) und 5 ml 20%ige Ammoniumthiocyanatlösung als Indicator zu und titriert das überschüssige $Titan^{III}$ mit 0,15 n Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung zurück. — % Nitroguanidin = $1{,}7345\ N\ (A\text{-}B)/E$. ($N$ ist die Normalität der Fe^{III}-Lösung, A der Milliliterverbrauch an Fe^{III} bei der Blindanalyse, B bei der Probe und E die Einwaage, bezogen auf den aliquoten Teil.). — *Bestimmung des Nitroguanidingehaltes von Treibladungen.* Etwa 2 g Substanz werden mit einem azeotropen Gemisch aus Pentan-Methylenchlorid (2:1) oder mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Der unlösliche Rückstand (das Nitroguanidin enthaltend) kann nach 2 Methoden weiterverarbeitet werden: 1. Der Rückstand wird in 50 bis 60 ml heißes Wasser gegeben und etwa 20 min in einer Naßmühle extrahiert. Die entstandene Lösung wird in einen 500 ml-Meßkolben dekantiert und die Extraktion noch 2mal wiederholt. Man überführt schließlich Lösung samt verbliebenem ungelöstem Rest in den Meßkolben und füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf. 2. Den Rückstand kocht man 15 min mit 200 ml Wasser, dekantiert ebenfalls in einen 500 ml-Meßkolben und wiederholt das Auskochen weitere 2 mal. Man verdünnt in dem Meßkolben auf etwa 450 ml mit heißem Wasser und nach dem Abkühlen zur Marke. 50 ml der nach einer der beiden Arbeitsweisen erhaltenen, abgesetzten Lösung werden wie beschrieben weiterbehandelt. Das Verfahren ist sehr genau (vergleichbar der Mikro-Dumas-Methode). Die statistische Auswertung ergibt eine relative Standardabweichung von $<0{,}1$%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2036—2038 (1958). Feltman Res. and Engng. Labs., Picatinny Arsenal, Dover, N. J. (USA). E. Bankmann

Zucker. H. el Khadem und S. Hanessian[1] empfehlen 10%iges *Ammoniummolybdat als Sprühreagens für Papierchromatogramme von reduzierenden Zuckern.* Die Flecken erscheinen nach 10 min bei einem Erwärmen auf 100° C auf farblosem Untergrund zuerst gelb und nach etwa 6 Std blaugrau. Bei längerer Aufbewahrung vertieft sich die Farbe der Flecken leicht. Man kann bei Tageslicht oder mit UV-Licht beobachten. Der Untergrund bleibt mehrere Monate farblos, wenn er nicht zu starkem Licht ausgesetzt wird.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1965 (1958). Univ. und Starch Prod. Co., Ltd., Alexandria (Ägypten). D. Jentzsch

Für die Bestimmung von reduzierenden Zuckern und reduzierenden Endgruppen von Polysacchariden haben J. D. Moyer und H. S. Isbell[1] ein Verfahren unter Verwendung von ^{14}C-markiertem Cyanid ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Man beschickt Glasampullen mit 20 μl einer bis zu 0,001 mMol des zu bestimmenden Zuckers enthaltenden wäßrigen Lösung, setzt 10 μl 0,6 m Ammoniumchloridlösung, mit sterilem dest. Wasser aseptisch hergestellt, und 10 μl ^{14}C-markierte Cyanidlösung, nach einem von Verff. früher[2] veröffentlichtem Verfahren hergestellt, mit 0,26 mMol Cyanid, 0,5 mMol Natriumion (als Cyanid und Hydroxyd) und 0,3 mC ^{14}C zu, schmelzt die Ampullen zu und läßt sie bei 50° bis 55° C stehen. Auf analoge Weise stellt man Kontrollansätze unter Verwendung von 0,1 mg D-Glucose/20 μl Lösung und Blindansätze mit den Reagentien her. Nach 24stündigem Stehen öffnet man alle Ampullen, bringt in jede einige Tropfen 10%ige wäßrige Ameisensäurelösung, erhitzt im Wasserbad auf 60° C und evakuiert den Inhalt jeder Ampulle unter Durchleiten eines Luftstromes mittels einer Glascapillare. Den Trockenrückstand löst man in einigen Tropfen Wasser, verdampft dieses wieder und wiederholt diesen

Vorgang noch 2mal. Dann löst man den Rückstand in je 1 ml Formamid und ermittelt die Radioaktivität jedes Ansatzes nach einem früher von Verff. beschriebenem Verfahren[3]. Die Menge des gesuchten Zuckers in Millimol (x) erhält man aus der Formel: $x = Z_X \cdot G/Z_G$. Z_X = Geiger-Müller-Zahl der Testlösung, Z_G = Geiger-Müller-Zahl der Kontroll-Zuckerlösung, G = Millimol des Kontrollzuckers. — Um die *reduzierenden Endgruppen von klinisch verwendetem Dextran* zu bestimmen, bringt man von diesem nach der Lyophilisation etwa 5 mg in eine Ampulle, trocknet im Vakuum von 0,1 mm bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz und wägt. Dann bringt man 0,1 ml der mit einer dem überschüssigen NaOH äquivalenten Menge Natriumhydrogencarbonat versetzten 0,005 m ^{14}C-Cyanidlösung und 1 Tr. Toluol dazu, schmelzt die Ampulle zu und läßt den Inhalt 10 Tage bei Raumtemperatur stehen. Dann gibt man in das geöffnete Röhrchen einige Tropfen einer 10%igen wäßrigen Ameisensäurelösung, dampft im Vakuum ab, löst wieder in Ameisensäure, läßt die Lösung einfrieren, lyophilisiert und evakuiert wieder. Schließlich löst man den Inhalt der Ampulle in Formamid und verfährt wie beschrieben. Als Kontrolle legt man 0,02 mg D-Glucose vor (Einzelheiten im Original).

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1975—1978 (1958). Nat. Bureau Standards, Washington, D. C. (USA). — [2] Moyer, J. D., u. H. S. Isbell: Analyt. Chemistry **29**, 393 (1957); vgl. diese Z. **160**, 42 (1958). — [3] Schwebel, A., H. S. Isbell u. J. D. Moyer: J. Res. nat. Bur. Standards **53**, 221 (1954) RP 2537. K. Söllner

Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Tetrosen mittels zweier neuer spezifischer Farbreaktionen berichten Z. Dische und M. R. Dische[1]. Die erste Reaktion mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von anderen höheren Zuckern, z. B. Fructose, führt zu einer Gelbfärbung mit einem Maximum bei 438 mμ im Falle der Erythrose. Werden Zucker mit mehr als 4 C-Atomen mit konz. Schwefelsäure umgesetzt, dann vermögen die gebildeten Furanderivate mit Cystein unter Bildung farbiger Reaktionsprodukte weiter zu reagieren. Die Tetrosen können dies nicht, doch sind in Gegenwart von höheren Zuckern in diesem Milieu Umsetzungen zu farbigen Produkten möglich, die bei 458 mμ maximal absorbieren. Die 3 Tetrosen (Erythrose, Threose, Erythrulose) liefern fast identische Absorptionskurven. Für den qualitativen Nachweis der Tetrosen ist es allerdings bei beiden Farbreaktionen erforderlich, den Anteil der andern anwesenden Zucker im Gemisch zu kennen und ihren Beitrag zur Absorption in Rechnung zu setzen. Bei der Anwendung der Reaktion mit Schwefelsäure und Fructose (ohne Zugabe von Cystein) muß im Falle der Anwendung auf Extrakte aus lebendem Gewebe mit störenden Farbreaktionen gerechnet werden, die sich jedoch eliminieren lassen, wenn man die Differenz der Absorption vor und nach der Behandlung mit 1 n Natronlauge bestimmt. Zur quantitativen Bestimmung wird die Berechnung mit Hilfe eines inneren Standards empfohlen. Weiterhin wird vorgeschlagen, die Differenz der Extinktionen bei 450 und 480 mμ als Maß für die Konzentration an Tetrosen zu nehmen.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **27**, 184—188 (1958). College Physicians Surgeons, Columbia Univ., New York (USA). L. Acker

Zur Trennung mehrkerniger Aromaten und ihrer Oxydationsprodukte wird von J. Gasparič[1] ein *papierchromatographisches Verfahren* angegeben. Es werden 3 Lösungsmittelsysteme verwendet. Mit *Dimethylformamid-Hexan* als mobiler Phase wandern die aromatischen Kohlenwasserstoffe sehr schnell, die Chinone und Hydroxyverbindungen bleiben im mittleren Feld des Chromatogramms, während die sauren Verbindungen am Start zurückbleiben. Als 2. Lösungsmittelsystem wird *α-Bromnaphthalin-90%ige Essigsäure* benützt. Hier ist die Reihenfolge am Chromatogramm umgekehrt, doch können noch größere Konzentrationen aufgetrennt werden. Das 3. Lösungsmittelsystem, *Äthanol-Ammoniak-Wasser*

(80:4:16) eignet sich vor allem zur Trennung der sauren Bestandteile. Die Kohlenwasserstoffe wandern dabei in der Nähe der Lösungsmittelfront. Die Sichtbarmachung erfolgt teils durch Beleuchtung mit UV-Licht, teils durch Farbreaktionen. Es kann noch 1 μg *Anthracen* bzw. 0,1 μg *Anthrachinon* nachgewiesen werden. Eine quantitative Bestimmung der aufgetrennten Stoffe ist nach Elution der Flecken auf spektralphotometrischem Wege möglich. — *Arbeitsweise.* Zur Trennung der Kohlenwasserstoffe und ihrer Oxydationsprodukte wird Whatman Nr. 4, für die sauren Bestandteile wird Schl. & Sch.-Papier 2045b benützt. Die zu trennenden Kohlenwasserstoffe werden in Benzol, Chloroform oder Alkohol, die sauren Bestandteile in Ammoniak gelöst aufgetragen und absteigend chromatographiert. Die Trocknung der Chromatogramme erfolgt teils bei 20° C, teils bei 100° C. Zum Nachweis wird außer der Fluorescenz im UV-Licht die Reaktion mit Antimon(V)-chlorid (für *heterocyklische Verbindungen*) herangezogen. Für *o-Chinone* eignet sich die Reaktion mit o-Phenylendiamin und Trichloressigsäure[2]. *Hydroxyanthrachinone* werden mit methanolischer Magnesiumacetatlösung besprüht. *Nicht fluoreszierende Säuren* werden mit einer Indicatorlösung, *Dicarbonsäuren* mit Bromkresolgrün und Bleidiacetat nachgewiesen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 681—686. Forschungsinst. f. org. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Wieland, Th., u. E. Fischer: Naturwissenschaften **36**, 219 (1949); vgl. diese Z. **131**, 62 (1950). G. Kainz

Aromatische Nitroverbindungen. M. Perpar, M. Tišler und Ž. Vrbaški[1] beschreiben die papierchromatographische Untersuchung von 18 aromatischen Nitroverbindungen, deren R_f-Werte mitgeteilt werden. — Versuche zur quantitativen Bestimmung durch Eluieren mit Äthanol und anschließender spektroskopischer Messung im UV waren nur zum Teil erfolgreich. Bei Mengen von 2—6 μg betrugen die Fehler 5—10% und mehr. Zur Trennung diente das Papier Schl. & Sch. Nr. 2043b, das zuvor mit Petroleum (Fraktion 160—190° C) imprägniert worden war. Das Lösungsmittelgemisch bestand aus Äthanol-Wasser (4:3 bzw. 3:5). Es wurde aufsteigend bei 24° C 12—15 Std chromatographiert, wobei eine Laufhöhe von 18—20 cm erreicht wurde. Im allgemeinen wurde 0,05 ml äthanolische Lösung (1 mg/ml) aufgegeben. Die Flecken waren nach dem Trocknen an der Luft im UV-Licht sichtbar.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 64—67. Inst. org. Chem., Univ. Ljubljana (Jugoslawien). D. Jentzsch

Mischungen der drei isomeren Toluolsulfonsäuren lassen sich nach S. Pinchas und P. Avinur[1] auch bei Gegenwart von einem großen Überschuß an Schwefelsäure (600:1) spektrophotometrisch bei einer Wellenlänge von 2220 Å bestimmen. Da die Maxima von o-, m- und p-Toluolsulfonsäure fast an gleicher Stelle liegen, ist die gemeinsame Bestimmung erleichtert. Das Beersche Gesetz wird eingehalten. Die Absorption je Gramm beträgt 55,6 $\pm$ 1,3. Größere Mengen Toluol stören. Für die Versuche sind die Isomeren einzeln hergestellt und besonders gereinigt worden. Die UV-Absorptionskurven dür die frei Isomeren sind dargestellt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2022—2023 (1958). Weizmann Inst. Sci., Rehovota (Israel). B. Rossmann

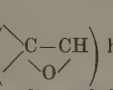
Über die verschiedenen Möglichkeiten der Bestimmung aromatischer OH-Gruppen sowohl in Kontrollaboratorien als auch in analytischen Laboratorien berichten R. Goupil und G. Mangeney[1]. Ein gutes Verfahren ist die Acetylierung, die an Hand der Literatur von 1901 bis heute beschrieben wird. Danach wird die Acetylierung mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Pyridin (1:3, v/v) in zugeschmolzener Ampulle durchgeführt. Nach Erhitzen bei 100° C 45 min lang

wird die Ampulle unter Wasser zerkleinert und die gebildete Essigsäure mit 0,5 n Kalilauge titriert. Bei stark gefärbten Substanzen wird die potentiometrische Titration empfohlen. Ein weiteres Verfahren besteht in der Kuppelung mit Diazoverbindungen. Für Einzelheiten der Methode wird auf die Literatur[2] verwiesen. Schließlich wird noch die Ätherbildung mit 2,4-Dinitrofluorobenzol nach H. Zahn und A. Würtz[3] empfohlen. Die Stoffe, bei denen die OH-Gruppe mit diesen Methoden bestimmbar sind, sind aufgeführt; auch die Substanzen, bei denen eines der Verfahren versagt, werden erwähnt.

[1] Chim. Analytique **41**, 18—22 (1959). Lab. Central, Compagnie Franç. Matiéres Colorantes (Frankreich). — [2] Grundlagen der Operationen der Farbenchemie, Springer-Verlag, Wien 1943; Meyer, H. Analyse und Konstitutionsermittlung, Springer-Verlag, Wien 1938. — [3] Diese Z. **134**, 183 (1951). B. Rossmann

Phenolische Hydroxylgruppen können nach R. F. Goddu[1] im nahen Infrarot (2,7—3 μ) bis 25 ppm bestimmt werden. Das hochauflösende Spektralphotometer Beckman Modell DK-2 gestattet bei 2,75 μ noch Banden quantitativ auszuwerten, die 0,015 μ voneinander entfernt sind. Die Arbeit enthält in tabellarischer Übersicht die Wellenlängen der Absorptionsbanden und die zugehörigen Molarextinktionen von *23 Monohydroxybenzolderivaten* und *11 Polyhydroxyphenolen*, eine Diskussion über die Bestimmung der *Wasserstoffbrückenbindungen* und allgemeine Betrachtungen über die analytischen Möglichkeiten. Analysenbeispiele und genaue Angaben über Störungen durch Amine, Aldehyde und Ketone sollen in einer späteren Mitteilung angegeben werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2009—2013 (1958). Hercules Powder Co., Wilmington, Del. (USA). H. Specker

Endständige Epoxyde  haben im nahen Infrarot bei 1,65 und 2,20 μ scharfe Absorptionsbanden, die nach R. F. Goddu und D. A. Delker[1] zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden können. Die Nachweisgrenze reiner Epoxyde liegt bei etwa 10 μg/ml in Tetrachlorkohlenstoff (Cary Spektralphotometer Modell 14). Auch Mischungen von endständigen Epoxyden und endständigen Doppelbindungen können nebeneinander bestimmt werden. Die Banden dieser Verbindungsklassen in der Gegend von 2,20 μ überlappen sich nicht, während bei 1,6 μ Überlappung eintritt und auch die kleinere Molarextinktion nur die Bestimmung größerer Gehalte bei dieser Wellenlänge gestattet. Die Arbeit enthält das *Absorptionsspektrum von Epichlorhydrin* von 1,0—2,9 μ, in tabellarischer Übersicht die Molarextinktionen von 7 untersuchten Epoxyden bei 1,65 und 2,20 μ, eine Gegenüberstellung der Vorteile der benutzten Photometer und allgemeine Betrachtungen zur Meßtechnik im nahen Infrarot.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2013—2016 (1958). Hercules Powder Co., Wilmington, Del. (USA). H. Specker

Die Bestimmung von Terephthalsäuredichlorid und Isophthalsäuredichlorid nebeneinander gelingt nach E. J. Breda[1] auf Grund der unterschiedlichen UV-Spektren dieser beiden Verbindungen durch Messung der Lichtabsorption bei 227 und 263 mμ. Die Gegenwart der freien Dicarbonsäuren stört nicht, da diese vor der photometrischen Bestimmung durch Behandeln mit Isooctan als „Unlösliches" von den Säurechloriden abgetrennt werden. — *Arbeitsweise.* 0,4—0,6 g Probe werden auf dem Glasfiltertiegel eines „Fisher Filtrators" 8—9mal mit je 5 ml Isooctan (zur Spektralanalyse) behandelt und die Lösung quantitativ in einem 50 ml-Meßkolben aufgefangen. Die auf dem Tiegel zurückbleibenden Säuren werden

15 min an der Luft getrocknet, 2 Std in einen Exsiccator gestellt und ausgewogen. Der Gewichtsverlust ergibt die Summe Gesamtphthalsäurechlorid. — Das Filtrat wird mit Isooctan aufgefüllt und im Beckman-Spektralphotometer in einer 1 cm-Küvette bei 227 und 263 mμ photometriert. Auf Grund der mit reinen Testsubstanzen aufgestellten Eichkurven kann der Gehalt von Isophthalsäure- und Terephthalsäuredichlorid errechnet werden. Die Methode, welche bei Säurechloridgehalten von 5—95% Anwendung finden kann, zeigt nach den Beleganalysen einen durchschnittlichen Fehler von $\pm$0,6% (absol.) für Terephthalsäuredichlorid und $\pm$1,3% (absol.) für Isophthalsäuredichlorid. — Thionylchlorid, welches durch das Herstellungsverfahren der Säurechloride zugegen sein kann, stört nicht. Die Bestimmung kann auch *bei Gegenwart von Phthalsäuredichlorid* durchgeführt werden, jedoch muß dann noch bei einer zusätzlichen Wellenlänge photometriert und eine 3. Gleichung abgeleitet werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2020—2022 (1958). E. I. du Pont de Nemours & Co., Gibbstown, N. J. (USA). H. Garschagen

Über das papierchromatographische Verhalten von Flavonoid-Verbindungen und Tanninen berichten D. G. Roux und S. R. Evelyn[1]. Die papierchromatographische Entwicklung von Flavonoiden führt man auf Whatman-Papier Nr. 1 bei Raumtemperatur (21° C) durch, und zwar absteigend mit wassergesättigtem sek.-Butanol (I) oder mit der oberen Phase des Systems n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4 : 1 : 5) und aufsteigend mit reinem Wasser (II) als Fließmittel durch. Durch Besprühen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung oder mit Toluol-p-sulfonsäure können die Flavonoide sichtbar gemacht werden. Das zweite Reagens gibt mit Flavan-3,4-diolen rote, mit in 5-Stellung hydroxylierten Flavan-3,4-diolen orangegelbe Flecken. Bei der Entwicklung mit I bzw. II zeigen die Flavonoide folgende R_f-Werte: *D-Gallocatechin 0,54, 0,32; D-Catechin 0,67, 0,35; DL-epi-7,3,4'-Trihydroxyflavan-3-ol 0,79, 0,42 (0,47); Myricetin 0,65, 0,0; Quercetin 0,74, 0,0; Robinetin 0,59, 0,0; Fisetin 0,71, 0,0; 7,8,3',4'-Tetrahydroxyflavonol 0,41, 0,0; Ampeloptin 0,73, 0,24; Taxifolin 0,80, 0,28; Dihydrorobinetin 0,68, 0,35; Fustin 0,81, 0,36; 5,7,3',4',5'-Pentahydroxyflavan-3,4-diol 0,48, 0,45; 5,7,3',4'-Tetrahydroxyflavan-3,4-diol 0,64, 0,49; 7,3',4',5'-Tetrahydroxyflavan-3,4-diol 0,54, 0,47; 7,3',4'-Trihydroxyflavan-3,4-diol 0,68, 0,48; 7,8,3',4'-Tetrahydroxyflavan-3,4-diol 0,41 (0,43), 0,43 (0,48).* Zur Entwicklung von Tanninen verwendet man dickes Whatman-Papier Nr. 3 und als Fließmittel n-Butanol-Essigsäure-Wasser (6 : 1 : 2). Die getrockneten Chromatogramme zerschneidet man quer zur Laufrichtung an den Stellen der R_f-Werte 0,0, 0,1 usw. bis 0,8, eluiert die einzelnen Abschnitte mit Äthanol-Wassergemischen und fraktioniert jedes Eluat nach einem von Verff. früher bekanntgegebenen Verfahren[2].

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 537—544 (1958). Rhodes Univ. Grahamstown (Südafrika). — [2] Rouse, D. G., u. S. R. Evelyn: Biochemic. J. **69**, 530 (1958).
K. Söllner

Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung cyclischer Aldehyde benutzen O. Manns und S. Pfeifer[1] 4-*Aminoantipyrin*. — *Arbeitsweise.* 1 ml neutrale Lösung eines Aldehyds in Wasser oder 50%igem Äthanol, die 0,05—0,5 mg Aldehyd enthalten soll, wird mit 1 ml 10%iger wäßriger 4-Aminoantipyrinlösung versetzt. Nach wenigen Minuten scheiden sich kristalline Kondensationsprodukte ab, die mikroskopisch untersucht werden können. Von den 19 geprüften Aldehyden sind die Kristallbilder in Mikrophotogrammen wiedergegeben. Außerdem sind die Grenzkonzentrationen und die Schmelzpunkte, die zur Charakterisierung dienen, aufgeführt. Zur quantitativen Bestimmung werden 2 ml der Aldehydlösung in einem Reagensglas mit 1 ml 5%iger wäßriger 4-Aminoantipyrinlösung

versetzt und 3 Std verschlossen stehen gelassen. Das Kondensationsprodukt wird auf einem Glasfiltertiegel G 3 gesammelt und portionsweise mit 20 ml Wasser nachgewaschen. Dann wird der Niederschlag in 10 ml siedend heißer 1 n Salzsäure gelöst, mit 20 ml Wasser nachgewaschen und unter weiterem Nachwaschen in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt. Nach Zusatz von 10 ml 1 n Natronlauge und 30 ml 0,067 m Dinatriumphosphatlösung füllt man mit Wasser auf. 5 ml dieser Lösung werden mit 3 ml Aceton und je 1 ml 1%iger Phenollösung und 10%iger Kaliumhexanoferrat(III)-lösung versetzt. Nach 5 min wird die Farbintensität gegen eine gleich bereitete Blindprobe im Photometer gemessen. Die Mindestmenge für die quantitative Erfassung ist ebenfalls für die 19 Aldehyde angegeben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 630—637. Humboldt-Univ. Berlin.

B. Rossmann

Bestimmung von Carvon und anderen Ketonen. F. H. L. van Os und C. Scholtens[1] empfehlen von den bisher beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Carvons die gravimetrische Bestimmung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin[2] als die genaueste Methode. Diese Bestimmungsweise erfordert jedoch viel Zeit und Material. Als Schnellverfahren halten die Verff. eine von D. H. E. Tattje[3] beschriebene colorimetrische Methode für geeignet. Die Eichkurve ist zwischen 5 und 40 mg Carvon geradlinig. Das verwendete Farbreagens ist *Äthyl-3,5-dinitrobenzoat (3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester)*, das aber nicht nur mit Carvon, sondern auch mit anderen Ketonen lebhafte Färbungen gibt. Deshalb können oft ganz abweichende Ergebnisse erhalten werden. Verff. wenden dieses Verfahren zur *Analyse von Kümmelölen* an. Die Werte liegen gegenüber den gravimetrisch erhaltenen durchweg zu hoch. Jedoch ist die erzielte Genauigkeit für viele Fälle, in denen es auf eine schnelle Beurteilung ankommt, ausreichend. Die Bestimmung wird wie bei Tattje[3] beschrieben durchgeführt, jedoch halten es die Verff. für vorteilhafter, zur Erzielung übereinstimmender Ergebnisse 1 min nach der Herstellung der Reaktionsmischung mehrere aufeinanderfolgende Messungen im Abstand von 15 sec vorzunehmen und so die Maximumsextinktion zu ermitteln.

[1] Riechstoffe u. Aromen 8, 265—268 (1958). — [2] Scholtens, C.: Pharmac. Weekbl. 85, 738 (1950). — [3] Pharmac. Weekbl. **91**, 733 (1956); vgl. diese Z. **157**, 76 (1957).

Margot Zimmermann

Tropolone. C. A. Wachtmeister und B. Wickberg[1] beschreiben die papierchromatographische Trennung der Tropolone auf Papier, das mit einem Gemisch aus ÄDTA-Dinatriumsalz und ÄDTE sowie Dimethylsulfoxyd imprägniert ist. In schwach saurem Medium können so gut definierte, fast kreisrunde Flecken erhalten werden. Für die beiden mobilen Phasen, Cyclohexan und Diisopropyläther, die sich am besten eignen, sind die R_f-Werte für 6 verschiedene Substanzen angegeben. Im Bereich von 5—200 μg sind die R_f-Werte nahezu unabhängig von der aufgegebenen Substanzmenge. — *Arbeitsweise.* Die Papierstreifen (46 × 12 cm, Whatman Nr. 1) werden in eine wäßrige Lösung getaucht, die 0,015 Mole Dinatriumsalz und 0,005 Mole ÄDTE enthält. Nach dem Trocknen an der Luft werden die Streifen zweimal mit einer 25%igen (v/v) Lösung von Dimethylsulfoxyd in Toluol imprägniert[2]. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft in den Tanks wird mit Hilfe von Silicagel niedrig gehalten. Die Tropolone werden als 1—5%ige Lösung in Chloroform aufgegeben. Die Chromatogramme werden absteigend entwickelt. Die Lösungsmittelfront wandert in 1—3 Std 30 cm. Nach kurzem Trocknen an der Luft werden die Streifen mit 1%iger Eisen(III)-chloridlösung besprüht, wobei rote bzw. violette Flecken entstehen. Die Tropolone können auch unter einer UV-Lampe als dunkle

Flecken erkannt werden, die nach Besprühen mit Alkali grünlich oder gelblich fluorescieren.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **12**, 1335—1336 (1958). Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm (Schweden). — [2] Wickberg, B.: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **12**, 615 (1958). D. Jentzsch

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Die Identifizierung von Rapsöl in Olivenöl durch Harnstofffraktionierung beschreiben V. R. Bhalerao und J. H. Mahon[1]. Sie beruht auf der Tatsache, daß Erucasäure, die zu 35—55% in Rapsöl vorkommt, trotz ihres ungesättigten Charakters mit den gesätt. Fettsäuren ausfällt, wenn man diese als Harnstoffaddukte fällt. Eine Molekulargewichtsbestimmung der Fettsäuren gibt dann Auskunft über die Anwesenheit der Erucasäure und damit von Rapsöl. — *Arbeitsweise.* 10 g Öl werden in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 50 ml alkoholischer Kalilauge (50 g KOH in 1 l 95%igem Alkohol) 30 min auf einer Heizplatte am Steigrohr verseift. Nach Abkühlen verdünnt man mit 100 ml Wasser, fügt 50 ml Salzsäure (1 : 1) hinzu und extrahiert die Fettsäuren mit 50 ml Äther in einem Scheidetrichter. Den Ätherextrakt wäscht man drei- oder viermal mit je 25 ml Wasser säurefrei. Nach Trocknen des Ätherextraktes mit wasserfreiem Natriumsulfat (15 min) dampft man den Extrakt in einem Becherglas auf dem Wasserbad ein und trocknet die Fettsäuren bei 100° C 1 Std in einem Trockenschrank. 8 g dieser Fettsäuren werden in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit einer Lösung von 30 g Harnstoff in 200 ml absol. Methanol versetzt, gemischt und nach Verschluß in einem Wasserbad 1 Std bei 25° C gehalten. Man filtriert die Mischung durch einen Büchnertrichter und wäscht Kolben und Niederschlag einmal mit 25 ml Äther. Den Niederschlag gibt man wieder in den Kolben zurück und erhitzt nach Zugabe von 50 ml Wasser zur Freilegung der Fettsäuren. Man zieht die Fettsäuren mit 50 ml Äther aus, wäscht den Ätherextrakt mit zweimal 25 ml Wasser und trocknet die Fettsäuren wie vorher. Davon werden 2 g in einem 250 ml-Kolben mit 50 ml Methanol und 7,5 g Harnstoff auf einer Heizplatte erhitzt, bis die Lösung klar ist. Man läßt dann — wiederum verschlossen — in einem Wasserbad bei 25° C 1 Std stehen. Zur Isolierung verfährt man wieder wie oben beschrieben. Man wägt 0,5—0,7 g dieser Fettsäuren genau in ein kleines 1 ml-Becherchen ein und überführt in einen 250 ml-Kolben. Nach Zugabe von 25 ml alkoholischer Kalilauge (15 g KOH in 1 l dest. 95%igem Alkohol) erhitzt man 30 min am Rückfluß und titriert dann mit 0,1 n Salzsäure zurück gegen Phenolphthalein, bis die Rosafärbung eben verschwindet. 25 ml alkoholische Kalilauge werden in gleicher Weise behandelt (Blindwert). Die Verseifungszahl wird errechnet zu 5.61 mal (Blindwert — Verbrauch bei der Probe) /Gewicht der Probe. Das Molekulargewicht der Fettsäuren beträgt dann 56,1 mal 1000/Verseifungszahl. Das mittlere Molekulargewicht der durch diese Fraktionierung aus Olivenöl erhaltenen Fettsäuren bewegte sich zwischen 269,1 und 275,6 (Mittelwert 272,4). Liegen die Molekulargewichte über 280, so wird eine Verfälschung als erwiesen angesehen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists. **41**, 745—749 (1958). Ford a. Drug Labs. Ottawa, Ont. (Canada). L. Acker

Über den analytischen Nachweis synthetischer Antioxydantien in Speisefetten berichtet A. Seher[1]. Die Zahl der Verbindungen mit antioxydativer Wirkung ist bereits sehr groß und wächst ständig weiter. Da in der Bundesrepublik alle Zusatzstoffe verboten sind, wird über die in anderen Ländern erlaubten Antioxydantien

berichtet. Von den *allgemeinen Nachweisreaktionen* werden die 3 nachstehenden beschrieben: *1. Phosphormolybdänsäurereaktion.* 1 g Fett wird auf einer Tüpfelplatte mit 5 Tr. 20%iger Phosphormolybdänsäurelösung in Äthylenglykol-monoäthyläther (Methylcellosolve) 1 min verrieben. Nach Zusatz von 7 Tr. konz. Ammoniak entsteht mit oxydierbaren Substanzen eine Blau- oder Grünfärbung. *2. Eisen(III)-rhodanidreaktion.* 1 g Fett wird im Reagensglas mit 2 ml absolutem Alkohol vorsichtig bis zur Lösung erhitzt und dann rasch abgekühlt. Aus einer Feinbürette läßt man eine Lösung, bestehend aus 1 Teil 0,2%iger Eisen(III)-chloridlösung, 1 Teil 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung und 2 Teilen Wasser bis zur Rotfärbung zutropfen und bestimmt die verbrauchte Menge der Lösung. Bei reinen Fetten bleibt die durch 0,1 ml hervorgerufene Färbung lange bestehen. Stabilisierte Fette entfärben in wenigen Minuten. *3. Turnbulls Blau-Reaktion.* 1 Tr. Öl oder alkoholischen Extrakt bringt man auf einen Filtrierpapierstreifen und taucht ihn einige Minuten in eine Mischung aus 100 ml 0,2%iger Eisen(III)-sulfatlösung, 100 ml 0.1%iger Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung, 200 ml Wasser und 2 ml konz. Schwefelsäure ein. Die Fettflecken färben sich blau bei Anwesenheit von Antioxydantien. Anschließendes Waschen in fließendem Wasser, Eintauchen in 85%igen Alkohol und Trocknen an der Luft macht die Streifen haltbar. Für die *Identifizierung der Gallate, des tert. Butylhydroxyanisols, der Nordihydroguajaretsäure* und der *Thioäther* sind Arbeitsvorschriften angegeben. Für die quantitative Bestimmung wird über die Brauchbarkeit der Titration mit Cer(III)-sulfatlösung und die spektrophotometrische Methode berichtet. Aus Tierfütterungsversuchen geht hervor, daß im Futter anwesende Antioxydantien in das Depotfett übergehen können, teils aber nicht mehr nachweisbar sind.

[1] Fette u. Seifen **60**, 1144—1153 (1958). Dtsch. Inst. Fettforsch., Münster, Westfalen. B. Rossmann

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Benzoesäure in Margarine geben J. B. Roos und A. Versnel[1] an. Dabei wird das Konservierungsmittel durch wäßriges Methanol isoliert und durch seine Absorption bei 272 oder 228 mμ bestimmt. Das verwendete Methanol muß besonders gereinigt werden: 2 l käufliches Methanol werden 3 Std mit 10 g KOH und 25 g Zinkpulver unter Rückfluß erhitzt. Beim Destillieren verwirft man die ersten 200 ml. Das gereinigte Methanol darf gegen Wasser, in einer 1 cm-Küvette gemessen, kein Maximum zeigen. Zwischen den Wellenlängen 250 und 300 mμ soll die Extinktion nicht mehr als 0,1 betragen. — *Arbeitsweise.* 5 g Margarine werden in einem 100 ml-Becherglas mit 30 ml Methanol auf einem Wasserbad bis zum Schmelzen erwärmt. Mit weiteren 30 ml Methanol spült man den Inhalt quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben über, fügt 5 ml dest. Wasser und 0,5 ml 4 n Schwefelsäure zu, erwärmt auf dem Wasserbad und schüttelt 1 min intensiv. Nach Abkühlen wird mit Methanol zur Marke aufgefüllt. In Eiswasser läßt man das Fett erstarren, filtriert durch ein Faltenfilter (Schl. & Sch. Nr. 588), verwirft die ersten 20 ml und verwendet erst das folgende Filtrat zur Messung. Man bestimmt die Extinktion bei 228 und 272 mμ und zur Berücksichtigung der Untergrundabsorption auch bei 220, 236, 267 und 277 mμ in einer Quarzküvette solcher Länge, daß die Extinktion zwischen 0,2 und 0,8 liegt (bei 272 mμ meist 0,5 cm, bei 228 0,2 cm). Als Blindlösung dient ein Gemisch aus 0,5 ml 4 n Schwefelsäure + 5 ml Wasser, aufgefüllt mit Methanol zu 100 ml. Man berechnet zunächst aus den Extinktionen (e): $d_{228} = e_{228} - {}^1/_2(e_{220} + e_{236})$ und $d_{272} = e_{272} - {}^1/_2(e_{267} + e_{277})$. Die Konzentration c der Benzoesäure in der methanolischen Lösung in Gramm/Liter berechnet sich dann zu $c = f_{228} \cdot d_{228}/l \cdot E_{228}$ und $c = f_{272} \cdot d_{228}/l \cdot E_{272}$ (l = Küvettenlänge in Zentimetern, E_{228} = spezifische Extinktion der Benzoesäure in Methanol bei 228 mμ (92,30) und E_{272} bei 272 mμ (7,52),

$f_{228} = 3{,}287$ und $f_{272} = 5{,}697$. Der Gehalt an Benzoesäure in der Margarine in Prozenten beträgt dann $p = 0{,}1 \cdot (100 - a) \cdot c/a$, wo a die Einwaage in Gramm und $100 - a$ ein Korrekturfaktor für das Unlösliche sind.

[1] Chem. Weekbl. **55**, 67—70 (1959) [Holländisch]. Rijkszuivelstation, Leiden (Holland). L. Acker

Die Analyse und Beurteilung von Malzbonbons ist nach den Erfahrungen von H. Hadorn[1] auf mehrere Inhaltsbestandteile zu gründen. Es genügt nicht, die Maltose (bestimmt nach dem biochemischen Verfahren von F. Th. van Voorst[2]) zu bestimmen und daraus den Anteil an Malzextrakt zu berechnen, da Stärkesirup ebenfalls Maltose enthält. Die papierchromatographische Untersuchung, ausgeführt in der Technik von M. Potterat[3], läßt eine Unterscheidung zwischen Malzextrakt und Stärkesirup zu, und zwar mit Hilfe der nur im letzten in größerer Menge vorhandenen Oligosaccharide. Darüber hinaus kann der an sich erhebliche Gehalt des Malzextraktes an P_2O_5 zur Berechnung des Malzextraktanteiles dienen, wobei ein durchschnittlicher Gehalt von 0,60% P_2O_5 im Trockenmalzextrakt zugrunde gelegt wird.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **49**, 290—298 (1958). Lab. VSK, Basel (Schweiz). — [2] Chem. Weekbl. **35**, 338 (1938); vgl. diese Z. **120**, 212 (1940); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 813 (1948). — Hadorn, H.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **42**, 23 (1951); vgl. diese Z. **137**, 50 (1952/53). — Hadorn, H., u. H. Suter: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 341 (1955); vgl. diese Z. **152**, 456 (1956). — [3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 66 (1956); vgl. diese Z. **154**, 351 (1957). L. Acker

Über die Feuchtigkeitsbestimmung in Kartoffelstärke berichtet P. Neumayer[1]. In dem ersten Teil der Arbeit behandelt der Verf. die *Theorie der Anankimetrie*. Die Begriffe Haftkraft und Trockenheit werden als konkrete Angaben dem relativen Begriff Feuchtigkeit gegenübergestellt und erläutert. Es wird aufgezeigt, daß anankimetrische Diagramme für die Beurteilung der Feuchtigkeit von großem Interesse sind, da sie grundverschieden voneinander sein können und somit die hygroskopischen Eigenschaften der Substanz charakterisieren. Die Wirkungsweise und das Meßverfahren des für die Bestimmungen verwandten Anankimeters, ein speziell durchgebildetes Präzisionspsychrometer, wird erläutert und die Genauigkeitsgrenze der Messung für Stärke angegeben. Im zweiten Teil der Arbeit wird über einen *Infrarotstrahler* mit einer Heizquelle berichtet, der sich in der Praxis einwandfrei bewährt hat. Es handelt sich bei dem Gerät um einen Monostrahler. Der Entzug der Feuchtigkeit aus 10 g der zu prüfenden Substanz erfolgt mittels eines Infrarotstrahlers, der zwar während der Messung unbeweglich ist, dessen Abstand vom Prüfobjekt in der Nullstellung jedoch genau eingestellt werden kann. Das in Pulverform vorliegende Material wird in ein Aluminiumschälchen eingebracht, das auf einem Waagebalken sitzt. Durch Entzug der Feuchtigkeit wird das Prüfobjekt leichter, das Schälchen nähert sich der Infrarotlampe solange, bis die Bewegung bei Trockenheit — Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre — zum Stillstand kommt. Die auf einer Skala direkt abzulesenden Feuchtigkeitsprozente zeigen diesen Endzustand an. Die mittlere Prüfdauer mit einem Infrarotstrahler von 200 W beträgt beispielsweise bei einer Handelstärke von etwa 20% H_2O und bei einem Abstand von 40 mm 14—16 min. Bei einer Feuchtstärke von etwa 37% H_2O und gleichem Abstand 20—23 min. An Hand von Trockenkurven, die mit dem Monostrahler aufgenommen worden sind, wird die Trocknung von Stärke verschiedener Feuchtigkeitsgrade dargelegt. Die Vor- und Nachteile des Monostrahlers gegenüber dem Mehrfachstrahler werden besprochen.

[1] Stärke **10**, 317—323 (1958). Cie. Gén. Raff. Tapioca, Verberie (Frankreich). R. Wotschke

Bei der Bestimmung der Sorbinsäure in Lebensmitteln nach P. Spanyár und A. Sándor[1] wird die Menge der vorhandenen Sorbinsäure durch den Verbrauch an Brom bestimmt. Andere oxydierbare und damit Brom verbrauchende Substanzen werden durch eine Behandlung mit Wasserstoffperoxyd ausgeschaltet. Andere *Konservierungsmittel* stören nicht, außer SO_2, das aber bei der Vorbehandlung ausgetrieben wird; die Störung durch *Salicylsäure* ist allerdings nicht auszuschalten. — *Arbeitsweise.* Bei *Obst-* und *Gemüseerzeugnissen* werden 20 ml des Saftes bzw. des Extraktes im Scheidetrichter mit 2 ml 25%iger Schwefelsäure angesäuert, mit 10 ml 3%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt und mit 25 ml Äther 5 min ausgeschüttelt. Bei Auftreten einer gallertigen Schicht im Äther nach Abtrennen der wäßrigen Phase gibt man 2 ml gesätt. Kochsalzlösung zu. Der wäßrige Auszug wird nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Aus den vereinigten Ätherauszügen gewinnt man die Sorbinsäure durch Behandlung mit 15, 10 und 10 ml 0,5 n Natronlauge. Durch 20 min Erhitzen auf dem Wasserbad und 2 min langes Kochen wird der Äther vollständig ausgetrieben. Nach dem Abkühlen wird in einem 50 ml-Meßkolben aufgefüllt. — Aus *Molkereiprodukten, Margarine und Teigwaren* wird die Sorbinsäure durch Wasserdampfdestillation übergetrieben, nachdem 5—10 g mit 20 ml Wasser, 20 g krist. $MgSO_4$ und 5 g krist. Weinsäure versetzt worden sind. — Zur eigentlichen *Bestimmung* werden 20—25 ml der bei der Ätherextraktion erhaltenen alkalischen Lösung in einem Jodzahlkolben mit Wasser auf etwa 100 ml ergänzt. Bei der Abtrennung durch Wasserdampfdestillation verwendet man das ganze Destillat. Aus einer Bürette läßt man je nach Sorbinsäuregehalt 15—25 ml 0,02 n Kaliumbromatlösung zufließen und fügt wenig (etwa 0,3 g) Kaliumbromid und 12 ml Schwefelsäure (1 : 1) zu. Nach 15 min langem Stehen im Dunkeln und Zugabe von wenig Kaliumjodid titriert man mit 0,02 n Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indicator zurück. 1 ml der verbrauchten Kaliumbromatlösung entspricht 0,70 mg Sorbinsäure.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **108**, 402—405 (1958). Forsch.-Inst. Konserven-, Fleisch- u. Kälteindustrie, Budapest (Ungarn). L. Acker

Vitamine. *Über die Extraktbereitung für die chemische Bestimmung des Anti-pellagra-Vitamins* (Nicotinsäureamid) teilen B. Gassmann und K. Täufel[1] ihre Erfahrungen mit. Voraussetzung für eine zuverlässige chemische Bestimmung mit Bromcyan ist die Isolierung und Reinigung des Nicotinsäureamids. In vergleichenden Untersuchungen wurden 14 Lebensmittel sowohl mit 3 n Salzsäure als auch mit 1 n Natronlauge extrahiert und die Resultate mit den Ergebnissen aus mikrobiologischen Bestimmungen verglichen. Dabei wurde das zerkleinerte Material bei 100° C 1 Std lang mit 50 ml 1 n Natronlauge bzw. 3 n Salzsäure behandelt. Nach der Hydrolyse wurde auf 20° C abgekühlt und im Falle der alkalischen Extraktion mit 25 ml 2 n Salzsäure neutralisiert und die Lösung durch Auffüllen mit 25 ml 8 n Salzsäure auf 100 ml 2 n sauer gemacht bzw. im Falle der sauren Extraktion unmittelbar mit 1 n Salzsäure aufgefüllt. Vor dem Filtrieren läßt man den Extrakt 30 min stehen und zentrifugiert den Rückstand ab. Der alkalischen Behandlung wird der Vorzug gegeben, da sie zu weniger gefärbten Extrakten führt und vor allen Dingen eine Nicotinsäurevorstufe in Cerealien freilegt. Für die Extraktreinigung werden 20 ml des Filtrats in ein mit 3 g Fullererde beschicktes Zentrifugenglas pipettiert. Man schüttelt einige Minuten, zentrifugiert 5 min und verwirft die überstehende Lösung. Man schüttelt die Fullererde erneut mit 30 ml 0,2 n Schwefelsäure und dann mit 30 ml Wasser auf, zentrifugiert und dekantiert die Lösungen. Anschließend wird dreimal mit je 10 ml 0,5 n Natronlauge eluiert. Die abzentrifugierten Eluate sammelt man in einem weiteren Zentrifugenglas, das 2,5 g Bleinitrat und einen Tropfen Phenolphthaleinlösung enthält. Man schüttelt bis zum Umschlag des Indicators, zentrifugiert und gießt in ein drittes

Zentrifugenglas ab. Mit tertiärem Kaliumphosphat macht man schwach alkalisch und stellt dann mit möglichst wenig 20%iger Phosphorsäure und Kaliumphosphat auf p_H 4,5 ein. Der Bleiphosphatniederschlag wird abzentrifugiert, worauf die überstehende Lösung für die Bromcyanreaktion bereit ist. Von 22 untersuchten Adsorbentien eigneten sich für die Abtrennung der Nicotinsäure eigentlich nur zwei Fullererden, eine unbekannter Herkunft und eine von der Firma Fullers' Earth Union, Ltd., Redhill, Surrey. Zur weiteren Reinigung der Eluate hat sich Bleihydroxyd als geeignet erwiesen, das keine Affinität zur Nicotinsäure besitzt.

[1] Nahrung **2**, 421—443 (1958). Inst. Ernähr., Potsdam-Rehbrücke. L. Acker

Zur Bestimmung der aus *Cyanocobalamin (Vitamin B_{12}) freigesetzten Blausäure* untersuchen G. Brockelt und R. Pohloudek-Fabini[1] vier photometrisch auswertbare *Farbreaktionen der Blausäure*, nämlich die *Pyrazolonmethode* von J. Epstein[2], die *Phenolphthalinmethode* nach W. A. Robbie[3] sowie W. A. Robbie und P. J. Leinfelder[4], die *Benzidinmethode* von W. N. Aldridge[5] und die Schönbeinsche *Guajakharzmethode*[6]. Die Benzidinmethode beruht auf der Überführung der Blausäure in Bromcyan, welches nach Entfernung des überschüssigen Broms mit Natriumarsenit mit einer Benzidin-Pyridinlösung eine rotgefärbte Verbindung bildet, deren Farbintensität dem Cyanidgehalt proportional ist und im blauen Gebiet des Spektrums ihr Absorptionsmaximum besitzt. — Die Guajakharzmethode beruht darauf, daß kleinste Blausäuremengen bei Anwesenheit von Kupfersulfat mit Guajakharz einen blauen Farbstoff bilden, dessen Absorptionsmaximum sich im gelben Gebiet des Spektrums befindet. Für die 4 Methoden werden Arbeitsvorschriften angegeben, und zwar jeweils für die direkte Blausäurebestimmung und die indirekten Bestimmung nach Überdestillieren der freigesetzten Blausäure. Das Überdestillieren geschieht in einer einfachen Apparatur, in der durch einen gereinigten N_2-Strom 0,001 n Schwefelsäure in die 0,1—1,0 μg CN^- enthaltende Probelösung gedrückt wird. Die freiwerdende Blausäure wird durch weiteres Stickstoffeinleiten in eine Vorlage übergetrieben. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse empfehlen die Autoren die *Benzidin-* und *Guajakharzmethode* für die direkte und indirekte Bestimmung. Beide Methoden liefern zwischen 0,1 und 1,0 μg CN^- Extinktionen, die dem Lambert-Beerschen-Gesetz folgen. (Die Messungen erfolgen mit dem Pulfrich-Photometer.) Bei der indirekten Bestimmung werden niedrigere Extinktionen erhalten. Die beim Freisetzen und Übertreiben der Blausäure wahrscheinlich auftretenden Verluste sind aber nach den beiden Methoden gering und reproduzierbar. Als Fehlerbreite werden $\pm$ 5 bis $\pm$ 10% angegeben. — Bei der *Pyrazolonmethode* weisen die Einzelmessungen große Streuungen auf; bei der Aufstellung einer Eichkurve aus den Mittelwerten sind lineare Verhältnisse nur im Bereich von 0,1—0,5 μg gegeben. Die *Phenolphthalin-Methode* ist im Vergleich zu den anderen die am wenigsten empfindliche und bietet auch sonst keine Vorteile.

[1] Pharmazie **13**, 737—739 (1958). Univ. Greifswald. — [2] Analyt. Chemistry **19**, 272 (1947); vgl. diese Z. **138**, 415 (1953). — [3] Arch. Biochemistry **5**, 49 (1944). — [4] J. ind. Hyg. Toxicol. **27**, 136 (1945). — [5] Analyst **69**, 262 (1944). — [6] Autenrieth-Bauer,: Die Auffindung der Gifte. 6. Aufl., Dresden u. Leipzig, 1943, S. 27.

R. Wotschke

Bestimmung von Ascorbinsäure im Orangensaft. G. Bretthauer[1] empfiehlt die schon früher zur Bestimmung in Säften benutzte Modifikation des Tillmansschen Verfahrens[2] zur Vitamin C-Bestimmung im Orangensaft. Eine Gesamt-Vitamin C-Bestimmung wird nicht für notwendig gehalten, da nach A. Emmerie und M. van Eekelen[3] keine nennenswerten Mengen Dehydroascorbinsäure festgestellt werden konnten. — Zum Vergleich werden Ascorbinsäurebestimmungen nach 2 anderen Verfahren durchgeführt, nämlich nach dem Schnell-

verfahren von Boehringer/Ingelheim, das ebenfalls aus dem Tillmannsschen Verfahren entwickelt worden ist, und durch indirekte Titration nach papierchromatographischer Auftrennung nach R. Strohecker, W. Heimann und F. Matt[4], wobei unbedingt zuverlässige Werte erhalten werden. Alle 3 Methoden haben gut übereinstimmende Ergebnisse, womit gezeigt wird, daß in diesem Falle auch ohne die zeitraubende Papierchromatographie verläßliche Werte erhalten werden. — *Ausführung nach Koch und Bretthauer.* 10 ml Orangensaft werden mit 2%iger Oxalsäurelösung zu 100 ml aufgefüllt und mit 25 ml Äther ausgeschüttelt. Von der wäßrigen Schicht filtriert man in etwa 10 Reagensgläser je 5 ml. Zum 1. gibt man 1 ml 0,001 n Dichlorphenolindophenollösung aus einer Mikrobürette und nach genau 15 sec 2 ml peroxydfreien Äther (Meßpipette), schüttelt und läßt 1 min stehen. Bleibt der Äther farblos, gibt man in ein nächstes Reagensglas 0,5 ml Dichlorphenolindophenollösung mehr und verfährt in gleicher Weise. Dies wird fortgesetzt, bis eine schwache Rosafärbung erreicht wird. Dies ist der vorläufige Endpunkt. Der genaue Endpunkt wird durch eine weitere Versuchsreihe aus 4 Versuchen, bei der die Reagensmengen zwischen den beiden letzten Zugaben liegen, ermittelt. Am besten wird die Farbe jedesmal mit einer Vergleichslösung aus 5 ml 2%iger Oxalsäurelösung, 0,05 ml Reagenslösung und 2 ml Äther verglichen, wobei dann 0,05 ml Reagenslösung vom Resultat abgezogen werden müssen. Ein Blindversuch ist stets durchzuführen, da auch andere reduzierende Substanzen mit erfaßt werden können. Dazu kocht man 5 ml Orangensaft mit 5 ml 10%iger Kupfersulfatlösung und 40 ml Wasser 10 min lang und füllt nach dem Erkalten auf genau 50 ml auf. Nach 12stündigem Stehen wird mit 10 ml Äther ausgeschüttelt und mit 5 ml der wäßrigen Lösung die Bestimmung wie oben durchgeführt. — *Ausführung nach Boehringer.* 5 ml Citrussaft werden unter Zusatz von 20—30 Tr. Stabilisierungslösung (Boehringer) mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die Maßlösung stellt man sich her, indem man 10 Tabletten (Boehringer) zu 100 ml in Wasser auflöst. 10 ml des verdünnten Saftes titriert man langsam mit der blauen Reagenslösung bis zum ersten rosa Schimmer, der 30 sec beständig sein soll. Zur Bestätigung des Endpunktes kann man mit einigen Millilitern Amylacetat ausschütteln. Die Amylacetatschicht muß dann deutlich rosa, aber nicht rot gefärbt sein. Ist der Endpunkt noch nicht erreicht, muß man die Titration mit einer neuen Probe wiederholen. — Wenn der Saft schweflige Säure enthält, verdünnt man ihn nur auf 80 ml und setzt noch 20 ml Aceton zu. — Die papierchromatographische Methode entspricht in der hier angegebenen Form völlig der Originalvorschrift von Strohecker[4].

[1] Die Fruchtsaftindustrie **3**, 155—160 (1958). Lehr- u. Forsch.-Anstalt Wein-, Obst- u. Gartenbau, Geisenheim/Rh. — [2] Koch, J., u. G. Bretthauer: Die Fruchtsaftindustrie **2**, 60 (1957). — [3] Z. Vitaminforsch. **6**, 150 (1937). — [4] Diese Z. **145**, 401 (1955). — Margot Zimmermann

Über die polarographische Bestimmung von Ascorbinsäure, Riboflavin, Pteroylglutaminsäure, 2-Methyl-1,4-naphthohydrochinondiacetat, Thiamin, Niacinamid und Thiaminpropyldisulfid in Multivitaminpräparaten berichtet Y. Asahi.[1] Die Methode hat den Vorteil der Einfachheit und Schnelligkeit (5—30 min Zeitbedarf), der Spezifität, der recht guten Genauigkeit (Vitamin C und B_2 $\pm 0{,}5\%$, für die anderen Vitamine ± 2—3%) und außerdem lassen sich alle Vitamine in einer einzigen Apparatur bestimmen. Die Erfahrungen beziehen sich zwar nur auf ein einziges Multivitaminpräparat, doch wird die Anwendbarkeit auf andere Präparate als sicher angesehen, da die Halbstufenpotentiale der Vitamine mit Ausnahme von Pteroylglutaminsäure und Thiaminpropyldisulfid durch das gewöhnliche Füllmaterial nicht beeinflußt werden. Doch wird es für wichtig gehalten, den Einfluß des Füllmaterials auf die Viscosität zu kennen, da davon die Höhe der Stufe abhängt.

Die genaue Beschreibung der Ausführung und die Polarogramme finden sich im Original.

[1] J. Vitaminol. (Kyoto) **4**, 118—125 (1958). Takeda Pharmac. Ind., Ltd. (Japan). L. Acker

Die mikrobiologische Bestimmung von Panthenol in pharmazeutischen Vitaminpräparaten nach O. D. Bird und L. McCready[1] gründet sich auf die Beobachtung von E. E. Snell und W. Shive[2], daß diese Substanz das Wachstum mehrerer Milchsäurebildner hemmt. Die Methode ist anwendbar auf alle Typen pharmazeutischer Vitaminpräparate. Kleine Mengen an störender Pantothensäure, wie sie in solche Präparate durch Leberextrakte gelangen können, lassen sich durch Austauscherbehandlung (Amberlite MB-1) entfernen. Man setzt Kulturen von Leuconostoc mesenteroides P-60 (ATCC Nr. 8042) auf definierten Nährboden (genaue Zusammensetzung im Original) zu 13 Standard- und 5 Testproben mit steigendem Gehalt an D-Panthenol, erhitzt die Röhrchen 7,5 min in einem Autoklaven auf 116—118,5° C, kühlt ab, inkubiert 16 Std bei 37° C und mißt die Trübung durch das Zellenwachstum im Colorimeter bei 620 mμ.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2045—2046 (1958). Parke, Davis & Co., Detroit, Mich. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **158**, 551 (1945). L. Acker

Zum toxikologischen Nachweis des DDT in Lebensmitteln vereinfacht P. Duron[1] die von M. S. Schechter, S. B. Soloway, R. A. Hayes und H. L. Haller[2] angegebene quantitative Bestimmungsmethode. Die Probe wird mit Aceton extrahiert. Die Probenmenge wird dabei durch Fettgehalt begrenzt, welcher die Nitriersäure im Nitriergemisch verbraucht. Wasserfeuchte Produkte werden zuvor mit wasserfreiem Natriumsulfat verrieben. Der Acetonextrakt wird auf siedendem Wasserbad zur Trockne eingedampft; sollten dabei durch katalytische Zersetzung des DDT Salzsäurenebel auftreten, so muß man in der Kälte eindampfen. Nitriert wird nun durch Zugabe einer Mischung gleicher Volumenteile rauchender Salpetersäure (Monohydrat) und konz. Schwefelsäure oder mit Natriumnitrat und Schwefelsäure. Man beläßt 1 Std in siedendem Wasserbad und unterbricht dann die Nitrierung durch Zugabe von 25 ml kaltem Wasser. Die Lösung wird unter Nachspülung mit 25 ml Wasser in einen Scheidetrichter überführt. Man versetzt mit 25 ml Benzol, schüttelt kräftig und trennt die wäßrige Phase ab. Man neutralisiert die Benzolphase durch Schütteln mit 10 ml 2%iger Natronlauge und 2 mal mit 10 ml gesätt. Natriumchloridlösung. Zur Entwicklung der Färbung werden 1 Vol-Teil benzolischer Lösung mit 2 Vol-Teilen 6%iger Natriummethylatlösung in wasserfreiem Methanol gemischt. Um Methanol wasserfrei zu machen, genügt die einstündige Behandlung mit Magnesium und Jod am Rückfluß, anschließendes Versetzen mit 6% an metallischem Natrium und Destillation. Die Färbung der Mischung ist blau herrührend von pp-'DDT und rot von op'-DDT mitunter auch gelb durch Verunreinigungen. Von der colorimetrischen Bestimmung wurde abgesehen, da die Schätzung durch visuelle Betrachtung zur Beurteilung der Lebensmittel ausreichend erschienen ist. Verf. konnte DDT in 1 mg *Mehl* auf diese Art nachweisen.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **51**, 160—162 (1958). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 704 (1945). R. Fresenius

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Über die Bestimmung von Desmodur H (Hexamethylendiisocyanat) in Luft* berichtet S. v. Eicken[1]. Desmodur H wird in einer Mischung aus Dimethylsulfoxyd und Salzsäure absorbiert, das durch Verseifung entstandene

Hexamethylendiamin mit 1-Fluor-2,4-Dinitrobenzol umgesetzt und das gelbgefärbte Kondensationsprodukt nach Ausschütteln mit Tetrachloräthan photometrisch bestimmt. Die Empfindlichkeit der Nachweismethode liegt bei einer Probenahme von 300 l Luft bei 0,002 ppm. — *Arbeitsweise.* Eine entsprechende Luftmenge, die sich jeweils aus der zu erwartenden Konzentration ergibt, wird im Impinger-Gerät (Mine Safety Appliances Co., Pittsburg, USA) durch 4 ml Absorptionsflüssigkeit (1 Vol. 2mal im Vakuum dest. Dimethylsulfoxyd + 1 Vol. 0,1 n Salzsäure) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 l/min geleitet. Nach Verdünnen mit 4 ml Wasser neutralisiert man mit 2 ml 0,1 n Natronlauge, versetzt mit 0,05 ml 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol-Reagenslösung (0,12 ml in 10 ml absol. Äthanol, wöchentlich frisch) und 0,5 ml 0,2 m Natriumhydrogencarbonatlösung, mischt sorgfältig und stellt das Absorptionsgefäß für 1 Std in ein Wasserbad von 60° C. Zur Umwandlung des überschüssigen Reagenses in 2,4-Dinitrophenol gibt man danach 0,4 ml 0,2 n Natronlauge in 60%igem Dioxan (wöchentlich frisch bereiten) hinzu, mischt, kühlt auf Zimmertemperatur ab und schüttelt mit 10 ml dest. Tetrachloräthan das entstandene 2,4-Dinitrophenylamin 2 min lang aus der Reaktionslösung aus. Man läßt 15 min absitzen, hebert die wäßrige Phase ab, filtriert die Tetrachloräthanschicht durch ein Filter und mißt ihre Extinktion beim Absorptionsmaximum von 350 mμ oder einer anderen geeigneten Wellenlänge (z. B. 366 mμ) gegen einen Reagentienleerwert. — *Aufstellung der Eichkurve.* Technisch reines Desmodur H wird mit Dimethylsulfoxyd zu Lösungen geeigneter Konzentration verdünnt und jeweils 2 ml dieser Lösungen werden in das Impinger-Gefäß pipettiert. Nach Zugabe von 2 ml 0,1 n Salzsäure läßt man 30 min stehen und arbeitet dann wie oben weiter. Bis zu einer Konzentration von 300 μg Desmodur H je Ansatz ist bei Verwendung des Eppendorf-Photometers und einer Wellenlänge von 366 mμ das Beersche Gesetz erfüllt. — 10 Beleganalysen zeigen bei Gehalten von 5—54 μg Desmodur H einen mittleren Fehler von $\pm$ 0,2 μg (abs.). Neben unverändertem Desmodur wird auch ein etwa in feuchter Luft aufgespaltener, als Amin vorliegender Anteil mitbestimmt. Anderweitig vorliegende primäre und sekundäre Amine stören die Nachweisreaktion, da sie ebenfalls mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol reagieren.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 731—735. Farbenfabriken Bayer AG., Wuppertal-Elberfeld. H. Garschagen

Das bei der Nitratbestimmung nach Lunge im Nitrometer aufgefangene Gas enthält außer NO noch geringe Mengen anderer Gase. Wie T. Murakami[1] durch Absorption von NO mit Eisen(II)-sulfatlösung und massenspektrometrische Untersuchung des N_2/Ar-Verhältnisses in dem Restgas festgestellt hat, sind darin Stickstoff und Argon in demselben Verhältnis enthalten ($\sim$ 50:1), wie sie in Wasser oder Schwefelsäure gelöst sind. Der Stickstoff (0,2 Vol-%, unabhängig von der H_2SO_4-Konz.) entsteht demnach nicht durch eine Nebenreaktion, sondern wird (mit dem Ar) während der Analyse aus der Schwefelsäure entbunden. Dagegen bildet sich eine gewisse Menge N_2O_3 durch Nebenreaktion, und zwar um so mehr, je stärker die Schwefelsäure ist (0,22% bei 94,5%iger und 0,39% bei 98%iger Schwefelsäure). Analysiert man *Nitrocellulose*, so treten außerdem noch CO_2 (0,17% bei 94,5- und 98%iger Schwefelsäure) und CO (0,02% bei 94,5%iger und 0,24% bei 98%iger Schwefelsäure) auf.

[1] Jap. Analyst **7**, 681—684, 685—690 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kogakuin Univ. (Japan). F. Neumann

Bestimmung von SO_2 in Fluorwasserstoff. G. V. Rabovskij, T. N. Egorova und O. P. Kasatkina[1] stellen dazu fest, daß die Reaktion von SO_2 mit Jod in Gegenwart von Fluorwasserstoff in Natriumhydrogencarbonatlösung quantitativ verläuft. Dabei machen 1 Mol HF 1 Mol CO_2 und 1 Mol SO_2 4 Mole CO_2 frei,

dessen Volumen bestimmt wird. — *Analysengang.* In ein paraffiniertes Absorptionsgefäß füllt man 100 ml gesätt. $NaHCO_3$-Lösung, 1—5 ml 0,01 n Jodlösung und 3—5 ml Stärkelösung. In das Gefäß kommt ein KPG-Rührer mit Quecksilberdichtung und ein Gasableitungsrohr führt in eine Gasbürette oder einen Aspirator. Man läßt den Fluorwasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 100—150 ml/min bis zur Entfärbung der Lösung durch das Gefäß strömen und errechnet den SO_2-Gehalt aus dem Verbrauch an Jodlösung. Aus dem Volumen an freigewordenem CO_2 ermittelt man entsprechend die Menge des durchgeströmten Fluorwasserstoffs. Es werden noch 0,01% SO_2 mit einem mittleren Fehler von 5—7% erfaßt. Eine Bestimmung dauert 10—15 min.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 36—38 (1959) [Russisch]. K. Hertzog

Ein Verfahren zur Spurenbestimmung der Carbonylgruppe von Aldehyden und Ketonen in industriellen Emissionen und Abgasen beschreibt W. Deckert[1]. Grundlage ist die Fällungsreaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung. Die leicht filtrierbaren Hydrazone der Aldehyde und Ketone lösen sich gut in Methanol-Chloroform (1 : 1) und bilden selbst bei großer Verdünnung stark gelb gefärbte Lösungen, die photometriert werden können. Die Extinktionskurven der Hydrazone von 14 wichtigen Aldehyden und Ketonen zeigen, daß die Intensitäten der Gelbfärbung der Hydrazone nicht gleich sind. Meistens reicht es aus, wenn man mit den Extinktionswerten für Propionaldehyd als Mittelwert rechnet, wobei dann allerdings Fehlabweichungen bis zu $\pm$ 30% möglich sind. Bei besonders eindeutigen Farbintensitäten der Hydrazone kann man die Extinktionskurve für Acetaldehyd (einheitlich helle Fällung) oder die für Benzaldehyd (sehr dunkle Fällung) anwenden, die maximale Fehlabweichung beträgt in diesen Fällen $\pm$ 20% bzw. $\pm$ 10%. Für die Praxis hygienischer Luftuntersuchungen sind diese Fehlabweichungen durchaus erträglich. Das Verfahren erlaubt, 0,1 μg Carbonyl in 1 ml Methanol-Chloroform, entsprechend 0,003 mg Carbonyl/m³ Luft, quantitativ zu bestimmen. — *Arbeitsvorschrift.* Die zu untersuchende Luft wird mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 15 l/min durch mehrere hintereinandergeschaltete Frittenwaschflaschen geleitet, die je 50 ml der Reagenslösung enthalten. Diese wird durch Auflösen von 2,5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 50 ml konz. Schwefelsäure und Verdünnen auf 1 l mit Wasser hergestellt. In den meisten Fällen werden 90% der anwesenden Aldehyde und Ketone in der ersten Waschflasche zurückgehalten. Nach dem Durchsaugen werden in jede Flasche 50 ml Wasser gegeben. Nach Stehen über Nacht oder nach einstündigem Rühren werden die Hydrazone durch ein Papierfilter oder ein Wattepfröpfchen filtriert und mit kleinen Mengen 0,001 n Schwefelsäure gewaschen (die Löslichkeiten der verschiedenen Hydrazone betragen 0,1—7,5 mg/l). Anschließend werden Flaschen und Filter zunächst mit 2 mal 10 ml Methanol, dann mit gleichen Mengen Chloroform gespült. Das Filter soll dann in einer Petri-Schale mit je 5—10 ml Methanol und Chloroform digeriert werden. Für diese Operationen werden insgesamt bei geringen Hydrazonmengen 30 ml, maximal 100 ml benötigt. Die Lösung der Hydrazone wird in einem Meßzylinder gesammelt. Für die photometrische Bestimmung (mit Elko II, Filter S 38) wird je nach Gelbfärbung etwa 1 ml entnommen und mit etwa der 20fachen Menge Methanol-Chloroform verdünnt. Die notwendige Blindprobe wird zusammen mit der Testprobe angesetzt und genauso wie diese behandelt.

[1] Chemiker-Ztg. **82**, 827—830 (1958). Unters.-Anstalt Städtehygiene, Hyg. Inst., Hamburg. R. Ellmer

Wasseruntersuchung. *Für die Bestimmung von Thorium C (^{214}Bi) und Radium C (^{212}Bi) in radioaktiven Quellen* gibt I. Hataye[1] ein Verfahren an, bei dem BiJ_4^- nach Zusatz von KJ aus saurer Lösung mit Isoamylalkohol extrahiert wird.

Polonium, Radium B und Thorium B (Bleiisotope) stören hierbei nicht. — *Ausführung. Bestimmung von Thorium C.* In einen Schütteltrichter gibt man 12 ml 10%ige Kaliumjodidlösung, 60 ml 25%ige Natriumhypophosphitlösung, 18 ml 12 n Schwefelsäure und 1 ml Wismutnitrat-Trägerlösung (50 μg Bi). Dazu werden 120 ml des Quellwassers gegeben. Man schüttelt, fügt 15 ml Isoamylalkohol zu und extrahiert so das Wismut 3mal. Um eine Störung durch Thorium B und Radium B zu vermeiden, gibt man 1 ml Bleinitratlösung (50 μg Pb) zu und setzt damit die spezifische Aktivität der Bleiisotope herab. Die vereinigten Extrakte werden mit verdünnter Salpetersäure ausgeschüttelt und die wäßrige Schicht wird mit einer Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die organische Phase wird in einer Glasschale zur Trockne gebracht und 2 Std stehen gelassen. In dieser Zeit hat sich das mitextrahierte Radium C in Radium D umgewandelt. Anschließend wird die Radioaktivität des Rückstandes mit einem Lauritsen-Elektroskop 6—7 Std lang alle 30 min gemessen. Man trägt den Logarithmus der gemessenen Aktivität gegen die Zeit auf und extrapoliert auf die Zeit 0. — *Bestimmung von Radium C.* Radium C wird wie Thorium C aus der Probe extrahiert, wobei man gleichzeitig Thorium C als Tracer benutzt. Es muß äußerst schnell gearbeitet werden, da Radium C nur eine kurze Halbwertszeit hat ($\tau^1/_2 = 19{,}7$ min). Die Tetrachlorkohlenstoffphase wird in der Glasschale zur Trockne gebracht und schnell abgekühlt. So kann man etwa 10 min nach Entnahme der Probe mit den Messungen beginnen. Man trägt wieder den Logarithmus der gemessenen Aktivität gegen die Zeit auf und bringt die oben ermittelte, dem Gehalt an Thorium C entsprechende Aktivität in Abzug.

[1] Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. C, **3**, 63—70 (1958). Shizuoka Univ. (Japan).

Margot Zimmermann

Die Bestimmung von Thorium B (^{212}Pb) und Radium B (^{214}Pb) in radioaktiven Quellen beschreibt I. Hataye[1]. Er wendet die Dithizonextraktion für Blei an und vermeidet die Störung durch Polonium (Radium A und F) und Wismut (Radium C und Thorium C) durch Zufügen einer geeigneten Menge radioaktiven Bleiträgers bzw. Ausschütteln des Dithizonextraktes mit 0,5%iger Kaliumcyanidlösung. — *Arbeitsweise. Thorium B.* Man schüttelt 200 ml Probe in einem Schütteltrichter mit wenig Salpetersäure, um Radon und Kohlendioxyd zu entfernen. Dann fügt man 1 ml Bleinitratlösung (50 μg/ml), 5 ml 10%ige Natriumcitratlösung und schnell 1 ml gesätt. Hydroxylaminhydrochloridlösung dazu. Mit 10%igem Ammoniak wird die Lösung tropfenweise bis auf p_H 8—9 gebracht und mit 5 ml 5%iger Kaliumcyanidlösung versetzt. Jetzt extrahiert man 7mal mit 2 ml Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff [das Reagens wird in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die Lösung mit verd. Ammoniak (1:100) ausgeschüttelt, mit Salzsäure angesäuert und mit 100 ml Tetrachlorkohlenstoff extrahiert; der Extrakt wird mit Wasser gewaschen und auf eine Konzentration von 50 mg/l verdünnt], wobei jedesmal neu Bleiträger zugesetzt wird. Alle Extrakte werden 2mal mit 10 ml 0,5%iger Kaliumcyanidlösung gewaschen, in einem Glasschälchen zur Trockne gebracht und etwa 7 Std stehen gelassen. Inzwischen wandelt sich Radium C in Radium D (^{210}Pb) um. Dann mißt man die Radioaktivität etwa 5—6mal in Abständen von 10 Std. Man trägt den Logarithmus der Aktivität gegen die Zeit auf und extrapoliert auf die Zeit 0. — *Zur Bestimmung von Radium B* wird das Quellwasser wie oben beschrieben 1mal extrahiert, wobei man gleichzeitig Thorium B als Träger benutzt. Da das Radium B nur eine kurze Halbwertszeit hat ($\tau^1/_2 = 26{,}8$ min), muß man schnell arbeiten. Der Extrakt wird mit 10 ml 0,5%iger Kaliumcyanidlösung gewaschen, zur Trockne gebracht und schnell abgekühlt. Man mißt die Radioaktivität 10 min nach der Probenahme zunächst 1 Std lang alle 5 min, dann jede $^1/_2$ Std und nach 7 Std noch alle 10 Std bis zu

60 Std. Durch graphische Extrapolation und Abzug des Thoriumwertes erhält man den Gehalt an Radium B.

[1] Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. C., **3**, 71—81 (1958). Shizuoka Univ. (Japan). MARGOT ZIMMERMANN

Die Bestimmung von Äthylenbromid in Salzwasser gelingt nach J. R. MARSHALL und D. A. ADER[1] durch Extraktion mit Xylol, alkalische Verseifung des Extraktes bei Gegenwart von n-Butanol als Lösungsvermittler und anschließende Fällung als Silberbromid. — *Arbeitsweise.* Eine 10—200 mg Äthylenbromid enthaltende Wasserprobe wird in einem 250 ml-Scheidetrichter 4mal 3 min mit 5 ml Xylol ausgeschüttelt, die organischen Phasen werden in einem 50 ml-Scheidetrichter vereinigt. Die Xylolextrakte werden 6—8mal mit je 1—2 ml Wasser chloridfrei gewaschen und in eine 100 ml-Pyrexröhre (30 cm lang, 2 cm ∅) übergeführt. Man spült 2mal mit je 8 ml n-Butanol nach, versetzt mit 4—5 g Kaliumhydroxyd und verschließt die Röhre mit einem Gummistopfen. Man erhitzt einige Minuten in einem mit siedender, gesätt. Kochsalzlösung beschickten Bad, schüttelt vorsichtig, um die Lösung an Kaliumhydroxyd zu sättigen und setzt das Erhitzen noch 1 Std fort. Nach Abkühlen unter fließendem Wasser spült man den Inhalt des Röhrchens mit Hilfe von 100 ml Wasser in ein Becherglas um, neutralisiert mit Salpetersäure (1 + 3) gegen Methylorange und versetzt mit 2 ml im Überschuß. Anschließend fällt man das entstandene Bromid mit einem geringen Überschuß 0,1 n Silbernitratlösung, saugt den Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel ab, wäscht mit Wasser bis zur völligen Entfernung der Silberionen, anschließend 4—5mal mit wenig Isopropanol aus, trocknet bei 120—130° C und wägt. In analoger Weise führt man eine Blindwertbestimmung mit einer Mischung von 20 ml Xylol, 16 ml n-Butanol und 4—5 g Kaliumhydroxyd aus. — Enthält die Soleprobe freies Halogen, so muß vor der Xylolextraktion mit Kaliumjodid im Überschuß versetzt und das freigewordene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert werden. — 8 Beleganalysen von synthetischen Salzlösungen zeigen bei Äthylendibromidgehalten von 11,0—198,1 mg einen mittleren Fehler von $\pm 0{,}6\%$ (rel.).

[1] Analyst **83**, 687—688 (1958). Israel Mining Ind. Labs., Haifa (Israel). H. GARSCHAGEN

Kohlenhydrate lassen sich in Seewasser oder biologischen Flüssigkeiten mit N-Äthylcarbazol noch in Mengen von 1 μg/ml bestimmen, wenn das von Z. P. ZEIN-ELDIN und B. Z. MAY[1] ausgearbeitete Verfahren benutzt wird. Verff. haben alle denkbaren Einflüsse überprüft und kommen zu folgender *Arbeitsweise:* Das N-Äthylcarbazol muß durch wiederholte Umkristallisation gereinigt werden. Die Kristalle dürfen nicht bei höheren Temperaturen als 55° C getrocknet werden. Das Reagens wird durch Lösen von 1 g des gereinigten N-Äthylcarbazols in 1 Liter konz. Schwefelsäure hergestellt. Auch an die Säure werden große Reinheitsforderungen gestellt. — Von den zu untersuchenden Proben werden je 3 ml in 2 50 ml-Erlenmeyerkölbchen pipettiert und mit 30 ml-Bechergläsern bedeckt. In jede Probe gibt man 0,5 ml, nach 30 sec 5 ml Reagenslösung und nach 1 min weitere 22 ml. Zur Vergleichslösung erfolgt der Zusatz nach 90 sec. Dann erhitzt man 30 min bei 70° C im Wasserbad, kühlt auf Raumtemperatur ab und mißt die Absorption in einem geeigneten Spektralphotometer bei 544 und 560 mμ. Die Ergebnisse der Doppelbestimmung werden mit Hilfe einer Eichkurve ermittelt. Dazu werden D(−)-Arabinoselösungen mit 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 und 10,0 mg/l in 3fach dest. Wasser hergestellt. Alle Glasgeräte müssen mit Schwefelsäure über Nacht gereinigt werden. Dann wird mit 3fach dest. Wasser nachgespült.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1935—1941 (1958). Gulf Fishery Invest., U.S. Fish a. Wildlife Service, Galveston, Tex. (USA). B. ROSSMANN

Zur schnellen und einfachen Berylliumoxydbestimmung in metallischem Beryllium lösen A. R. Eberle und M. W. Lerner[1] das Metallpulver bzw. die Metallspäne in einer frisch bereiteten Brom-Methanollösung und bestimmen das Beryllium photometrisch mit p-Nitrobenzolazo-orcin aus dem mit Salzsäure-Methanol behandelten oxydischen Rückstand nach dessen Lösung mit konz. Schwefelsäure. Da die Löslichkeit des Berylliumoxyds in methanolischer Bromlösung von der Temperatur, bei der es gebildet wird, abhängt, muß z. B. elektrolytisch erzeugtes Beryllium vorher 30 min in einer Heliumatmosphäre auf 600° C erhitzt werden. Dadurch wird die Löslichkeit des Berylliumoxyds wesentlich herabgesetzt. Vergleichende Untersuchungen mit dem Chlorierungsverfahren zeigen eine gute Übereinstimmung, wobei die Werte nach der Brom-Methanolmethode weniger schwanken. Aus diesem Grunde sind die Autoren auch der Meinung, daß etwa vorhandenes Berylliumcarbid nicht stört.

[1] Metallurgia (Manchester) **59**, 49—52 (1959). Atomic Energy Commission, New Brunswick, N. J. (USA). H. Malissa

Zur gleichzeitigen polarographischen Bestimmung von Kupfer und Eisen in Aluminium und seinen Legierungen löst Y. Miura[1] die Probe in Natronlauge, fällt die beiden Metalle mit Natriumsulfidlösung und löst den Niederschlag mit verd. Salpetersäure, die einige Tropfen Bromwasser enthält, wieder auf. Die polarographische Messung wird bei einem Potential von −0,35 V für Cu und −0,60 V für Fe in einer Lösung durchgeführt, die 0,5 m an Äthylendiamintartrat und 0,1 m an Pyrophosphat ist. Die Bestimmung nimmt 70–80 min in Anspruch; die Werte können einer Eichkurve entnommen werden.

[1] Jap. Analyst **7**, 699—702 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Yawata Iron and Steel Co., Ltd. (Japan). G. Denk

Die Bestimmung der Verunreinigungen in reinstem Silicium (für *Siliciumtransistoren*) gelingt nach B. A. Thompson, B. M. Strause und M. B. Leboeuf[1] durch Neutronenaktivierung im MTR-Reaktor Idaho Falls. Die zu bestimmenden Elemente werden in zwei Gruppen eingeteilt. Elemente, die durch die Bestrahlung mit thermischen Neutronen radioaktive Isotope mit Halbwertszeiten bis zu 12 Std ergeben, werden γ-spektrometrisch bestimmt. Dazu wird die Probe 10 min im Reaktor einem thermischen Neutronenfluß von 10^{13} Neutronen/cm^2 · sec ausgesetzt. Nachdem die Hauptmenge des Siliciums mit einer Mischung von Salpetersäure und Flußsäure abgeraucht ist, wird das γ-Spektrum mit einem Natriumjodid-Scintillationszähler und einem Mehrkanalanalysator aufgenommen. Zur Bestimmung der übrigen Elemente (Halbwertszeit größer als 12 Std) wird die Probe geteilt und beide Hälften werden im Reaktor 24 Std lang einem thermischen Neutronenfluß von $2 \cdot 10^{14}$ Neutronen/cm^2 · sec ausgesetzt. Jede Hälfte wird dann einem speziellen Trennungsgang unterworfen und die Aktivitäten der einzelnen Niederschläge werden mit einem Geiger-Müller-Zählrohr gemessen, wobei zur Kontrolle des Trennungsganges auch jeweils die Halbwertszeiten bestimmt werden. (Die Trennungsgänge entnehme man dem Original.) Magnesium und Aluminium, die eigentlich in die erste Gruppe gehören, können γ-spektrometrisch nicht bestimmt werden, da das Matrixelement Silicium durch Beschuß mit schnellen Neutronen über die Reaktionen ^{28}Si $(n, p)^{28}$Al bzw. ^{30}Si $(n, \alpha)^{27}$Mg in angeregte Al- bzw. Mg-Isotope übergeht und damit die ursprünglich enthaltenen kleinen Al- und Mg-Gehalte nicht davon unterschieden werden können. Die Summe der beiden Elemente wird deshalb über die γ-Strahlung des ^{24}Na bestimmt. Bei Beschuß mit schnellen Neutronen sind folgende Reaktionen möglich: ^{27}Al $(n, \alpha)^{24}$Na und ^{24}Mg $(n,p)^{24}$Na. Interferenzen durch vorhandenes Natrium, das durch thermische Neutronen angeregt wird, werden

verhindert, indem die Probe zur Al- und Mg-Bestimmung bei der Bestrahlung in eine Cadmiumfolie eingewickelt wird. Die Verff. geben Analysenwerte für zwei Proben an, an denen die hohe Leistungsfähigkeit der Methode abgelesen werden kann.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1023—1027 (1958). General Electric Co. Schenectady, N. Y. (USA). F. Rosendahl

Zur Bestimmung kleiner Zinngehalte in metallischem Blei führen S. D. Gur'ev und N. F. Saraeva[1] zunächst eine Trennung durch, indem sie das Zinn als Kupferronat mit Chloroform aus 0,3—0,6 n salpetersaurer Lösung ausschütteln. Sb^{3+} muß vor der Analyse mit Permanganat zu Sb^{5+} oxydiert werden. 20 ml der zu extrahierenden Lösung sollen nicht mehr als 500 mg Pb enthalten. Die Zinnbestimmung erfolgt schließlich colorimetrisch mit Phenylfluoron. — *Analysengang.* Die Einwaage von 0,5—1 g Blei (sie soll mindestens 5 μg Sn enthalten) löst man unter Erwärmen in 10 ml 1:1 verd. Salpetersäure, die 0,5 ml 50%ige Weinsäure enthält. Die Lösung dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne ein und nimmt den Rückstand je nach der Einwaage in 5—10 ml 0,5 n Salpetersäure auf. Zur Lösung gibt man dann 4—5 Tr. 0,1 n Permanganatlösung und neutralisiert nach 5 min mit Ammoniak bis zum Auftreten einer Trübung, die man mit einigen Tropfen 0,5 n Salpetersäure wieder in Lösung bringt. Man spült die Lösung mit so viel 0,5 n Salpetersäure in einen Scheidetrichter über, daß das Volumen im Scheidetrichter bei einer Einwaage von 0,5 g Pb etwa 20, bei 1,0 g Pb etwa 40 ml beträgt. Man gibt 2 ml 1%ige wäßrige Kupferronlösung dazu und extrahiert durch 1minutiges Schütteln mit 5 ml Chloroform. Diese Operation wiederholt man noch 3mal, indem man jedesmal wieder 5 ml Chloroform und 2 ml Kupferronlösung zusetzt (bei einer Einwaage von 1 g Pb 4 ml Kupferron). Die vereinigten Chloroformextrakte wäscht man 3mal mit je 5 ml 0,2 n Salpetersäure, bringt sie in ein Becherglas und verdampft die Hauptmenge des Lösungsmittels. Dann versetzt man mit 5 ml Salpetersäure (D 1,4) und verjagt auf dem Wasserbad die Reste von Chloroform. Nach Abkühlung fügt man 5 ml 1:1 verd. Schwefelsäure hinzu und erhitzt bis zum Erscheinen weißer Nebel. Wenn die Lösung dabei dunkel wird, gibt man einige Kriställchen Ammoniumnitrat dazu und erhitzt weiter. Man kühlt ab, gibt 0,5 ml Wasser dazu und dampft wieder auf 0,2—0,3 ml ein. Nach Abkühlung versetzt man mit 5 ml 5%iger Weinsäurelösung, erhitzt und führt nach Wiederabkühlung in einen 25 ml-Meßkolben über, wobei man mit etwas 2%iger Schwefelsäure nachspült. Die Lösung macht man mit Ammoniak kongoalkalisch, gibt 1,6 ml 1:1 verd. Schwefelsäure, 2,5 ml 0,5%ige Gelatinelösung und 5 ml 0,03%ige, schwach schwefelsaure alkoholische Phenylfluoronlösung dazu. Man füllt mit Wasser auf, mischt gut durch und photometriert. Die Lösung in der Küvette soll nicht mehr als 30 μg Sn enthalten. Parallel zur Bestimmung macht man eine Blindprobe.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1195—1196 (1958) [Russisch]. Wiss. Forschungsinst. f. Buntmetalle (UdSSR). H. Nieswand

Die bisher eingeführten Methoden der quantitativen Chlorbestimmung in Titan werden von N. Oda und M. Kubo[1] untersucht und auf Grund dieser Untersuchungen wird eine Schnellmethode entwickelt. Flußsäure stellt das beste Lösungsmittel dar (20 ml/5 g), dabei tritt kein Chlorverlust ein. In einer Tabelle werden Lösungsdauer, Lösungstemperatur und Lösungsbehälter bei Gebrauch der üblichen Lösungsmittel verglichen, eine weitere Tabelle gibt einen Überblick über den Einfluß von Lösungsbehälter und Lösungsmittel auf den Chlorwert. Ein Zusatz von Salpetersäure zur Flußsäure wirkt als oxydierendes Agens und verhindert die Hydrolyse des Titans. Das Chlor wird als Silberchlorid gefällt, zentrifugiert und in eine abtrennbare

Form überführt. Die verwendeten Mikroglasfritten und der kleine Trockenofen zum Waschen, Filtrieren und Trocknen des Silberschloridniederschlages werden beschrieben und an Hand einer Zeichnung erläutert. Bei Zusatzversuchen wird das eingebrachte Natriumchlorid oder Kalium 100%ig wiedergefunden. Die Genauigkeit der Methode, bestimmt an Titanschwamm und an im Lichtbogen geschmolzenem Titan, wird mit 5% Fehler angegeben, die untere Bestimmungsgrenze liegt bei einem Chlorgehalt von 0,005%. Ein angeführter, detaillierter Zeitplan ergibt bei einer Einwaage von 5 g als Gesamtdauer einer Bestimmung 40—70 min.

[1] Jap. Analyst **7**, 707—711 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Takaoka Plant, Nippon Soda Co., Ltd. (Japan). R. Wotschke

Zur Magnesiumbestimmung in Zirkonium verwenden S. V. Elinson und M. S. Limonik[1] die *Ionenaustausch-Chromatographie*. 40 g des Ionenaustauschharzes „SBS" mit aktiver SO_3H-Gruppe (Korngröße 1—2 mm) läßt man 4—6 Std in Wasser aufquellen, schlämmt dann in eine 25 ml-Bürette (400×12 mm) ein und wäscht anschließend mit 200 ml 10%iger Salzsäure (4—5 ml/min), um Fremdionen zu entfernen und das Harz in die H-Form überzuführen. Schließlich wäscht man mit Wasser bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion. — Die 50—100 ml betragende Prüflösung wird mit Ammoniak bis zum Ausfallen des Zirkoniumhydroxyds versetzt, danach fügt man feste Oxalsäure bis zur Bildung einer klaren Lösung hinzu und läßt die Lösung durch die Austauschersäule tropfen (3—4 ml/min). Man wäscht mit 50—60 ml Wasser nach, verdampft das gesamte Filtrat, glüht den Rückstand bei 900—1000° C und wägt als ZrO_2. — Das vom Kationit adsorbierte Mg wäscht man mit etwa 150 ml 5—7%iger Salzsäure aus und bestimmt das Magnesium im Filtrat bromatometrisch nach Fällung als Oxinat. Hf, Ti, Fe, Al gehen mit dem Zirkonium in Form der Oxalatokomplexe in das erste Filtrat. Ca wird durch Oxalsäure gefällt und ist vor dem Aufbringen auf die Harzsäule abzufiltrieren. Geringe Ca-Mengen bleiben zusammen mit dem Magnesium adsorbiert, werden jedoch nicht durch Hydroxychinolin gefällt. Man kann also die im metallischen Zr üblichen Beimengungen leicht abtrennen. — *Mg-Bestimmung im metallischen Zirkonium.* Man löst 1—1,5 g Probe in Flußsäure (1:5), setzt 1—2 ml Schwefelsäure (D 1,84) hinzu, dampft ein bis zum Auftreten der dichten SO_3-Nebel, verdünnt und bestimmt das Mg in einem aliquoten Teil der auf 100 oder 200 ml verdünnten Lösung bromatometrisch oder bei kleinen Gehalten (0,005—0,1% Mg) photometrisch nach dem Titangelbverfahren.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1434—1436 (1958) [Russisch]. A. v. Wilpert

Die Bestimmung von 10^{-4} bis 10^{-8}% an Verunreinigungen in reinstem Phosphor, der für die Herstellung von Halbleiterverbindungen Verwendung findet, gelang W. Gebauhr und J. Martin[1] mit Hilfe der *Neutronen-Aktivierungsanalyse*. Die Verff. ließen den Phosphor 42 Tage lang (6 Wochen) im „BEPO"-Reaktor, Harwell/England, bestrahlen ($>1 \cdot 10^{12}$ Neutronen/cm²/sec) und konnten 34 Std danach mit der chemischen Auftrennung beginnen. Zunächst wurde ein Schnellgang zur Erfassung der kurzlebigen Isotope durchgeführt. 2,6 g des bestrahlten Phosphors wurden mit einer Lösung, die je 2—3 mg folgender Elemente enthielt, versetzt: Si, As, Sb, Sn, Te, Se, Cd, Cu, Fe, Cr, Ni, Co, Zn, Ca, Na. Durch Zugabe von 20 ml konz. Salpetersäure und (tropfenweise) 0,5 ml Brom ließ sich aller Phosphor als Phosphat in Lösung bringen. Die Auftrennung der Lösung wurde nun nach üblichen Verfahren vorgenommen. — 8 Tage später wurde ein anderer Teil der Lösung mit Hilfe eines Kationenaustauschers aufgetrennt. Die Aktivitätsmessungen wurden an folgenden Präparaten vorgenommen: CdS, Sb_2S_3, SuS_2, Se + Te, $Fe(OH)_3$, $BaCrO_4$, ZnS, $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $NiC_8H_{14}N_4O_4$, $Co(C_{10}H_6ONO)_3 \cdot 2H_2O$. Zur

Ermittlung des Gehaltes an bestimmten radioaktiven Atomarten wurde auch die Energieverteilung der Strahlung (β oder γ) mit herangezogen.

[1] Int. J. appl. Radiations Isotopes **4**, 173—178 (1959). Siemens-Schuckert A. G., Erlangen. KLAUS BRODERSEN

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Vanadium in metallischem Chrom verwenden P. JA. JAKOVLEV und G. P. RAZUMOVA[1] das von A. I. PONOMAREV und L. L. RATINA[2] angegebene Verfahren, das auf der Umsetzung $V^{IV} + Fe^{III} \rightarrow V^{V} + Fe^{II}$ beruht. Das entstandene Fe^{II} wird photometrisch mit Dipyridyl[2] bzw. o-Phenanthrolin[1] als Reagens bestimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt $\pm 10-15\%$. — *Ausführung.* 2 g metallisches Chrom werden in 40 ml Schwefelsäure (1:1) unter Zusatz von 6 Tr. Salpetersäure (D 1,40) gelöst. Danach wird bis zur Nebelbildung eingedampft, abgekühlt und mit Wasser auf 200—220 ml verdünnt. Dann versetzt man mit 1 ml 1%iger $FeCl_3$-Lösung und 1%iger $KMnO_4$-Lösung bis zur rosa Färbung. Anschließend werden Vanadium und Eisen mit Kupferron ausgefällt und abfiltriert. Der Niederschlag wird mit 10%iger Schwefelsäure, die 1,5 g/l Kupferron enthält, gewaschen, hierauf im Pt-Tiegel geglüht und mit Na_2CO_3 verschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und das ausgefallene Eisenhydroxyd abfiltriert. Nach dem schwachen Ansäuern des Filtrats wird es in einem 100 ml-Kolben mit Wasser zu Marke aufgefüllt. 25 ml werden abgenommen, zur Reduktion von V^{V} zu V^{IV} mit 2 ml Salzsäure (D 1,19) und 5 ml 4%iger $NaNO_2$-Lösung versetzt und 15 min stehengelassen. Zur Zersetzung des Nitritüberschusses werden 2 ml gesätt. Harnstofflösung zugefügt. Nach 25 min, wenn keine Blasen mehr aufsteigen, setzt man 1 ml $FeCl_3$-Lösung mit rund 0,1 mg Fe sowie 1 ml 0,5%ige wäßrige Lösung von o-Phenanthrolin zu. Danach wird mit Ammoniak gegen Kongopapier neutralisiert und nach 30 min mit 2%iger Boraxlösung zur Marke aufgefüllt. Hierauf wird in einer 30 mm-Küvette durch grünes Filter photometriert. Die Eichkurve wird mit Standardlösung für Gehalte von 0,01—0,1 mg Fe/100 ml angefertigt.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1430—1431 (1958) [Russisch]. Zentrales wissensch. u. Forschungsinst. d. schwarzen Metallurgie. — [2] Zavodskaja Laborat. **21**, 8 (1955). O. GAUTSCH

Zur Molybdänbestimmung in Legierungen empfehlen K. B. JACIMIRSKIJ und I. I. ALEKSEEVA[1] *ein spektrophotometrisches und ein kinetisches Verfahren. Die spektrophotometrische Molybdänbestimmung in Stählen* gründet sich auf Extinktionsmessungen in alkalischen Molybdatlösungen bei 220—240 mμ. Die Empfindlichkeit beträgt $7 \cdot 10^{-7}$ g Mo/ml. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,4 g Probe bei einem Gehalt von 0,5 bis 5% Mo in Salz- und Salpetersäure, raucht ab und nimmt mit Wasser auf. Danach filtriert man die Lösung, verdünnt und entnimmt 20 ml, denen unter Erwärmen 5—7 ml 20%ige Natronlauge zugefügt werden. Ausgefallene Hydroxyde werden abfiltriert, man verdünnt neuerdings auf 200 ml und mißt bei 220—240 mμ. Systematische Fehler werden bei diesem Verfahren nicht festgestellt; die relative Abweichung beträgt 2—5%. — *Die kinetische Molybdänbestimmung* beruht auf der katalytischen Wirkung auf die Oxydation des Jodids mit Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung[2]. Das Verfahren ist auch bei großem Eisenüberschuß anwendbar, wenn man das Eisen zum dreiwertigen oxydiert und mit ÄDTA komplex bindet. Mit dem Eisen werden auch etwa anwesendes Kupfer und andere Metalle unschädlich gemacht. Der ÄDTA-Überschuß stört nicht[3]. Die Methode hat eine Empfindlichkeit von 10^{-8} g Mo/ml (10mal größer als die spektrophotometrische). Die Standardabweichung beträgt $\pm 0{,}02\%$. Das Verfahren besteht darin, daß man die zum Photometrieren zubereitete Lösung (wie oben beschrieben) ansäuert,

sowie Trilon, Kaliumjodid und Peroxyd zugibt. Danach wird die optische Dichte gemessen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1427—1429 (1958) [Russisch]. Chem.-technol. Inst., Ivanov. — [2] Jacimirskij, K. B., u. L. P. Afanasjeva: Ž. anal. Chim. **11**, 319 (1956); vgl. diese Z. **155**, 38 (1957). — [3] Jacimirskij, K. B., u. G. A. Karačeva: Ž. neorg. Chim. **3**, 352 (1958). O. Gautsch

Stahl. *Zur Vanadiumbestimmung in Stählen* haben G. Leliaert, J. Hoste und J. Eeckhaut[1] die *Neutronen-Aktivierungsanalyse* mit Erfolg verwenden können. Bei der Neutronenbestrahlung entsteht durch (n,γ)-Reaktion aus dem Reinelement ^{51}V nur ein radioaktives ^{52}V mit einer Halbwertszeit von 3,75 min. Wegen des relativ großen Wirkungsquerschnittes für den Neutroneneinfang des ^{51}V von 4,5 barn sind bei kurzer Neutronenbestrahlung der Stahlprobe und anschließender Messung der γ-Strahlung im Bereich von 1,3—1,55 MeV mit einem γ-Scintillations-Spektrometer kaum Störungen durch andere radioaktiv gewordene Atomarten zu erwarten. Die einzige Störung durch den Comptonbuckel des ^{56}Mn kann leicht durch mehrmalige Ausmessung der γ-Aktivität der Probe nach verschiedenen Zeiten umgangen werden, weil das ^{56}Mn eine Halbwertszeit von 2,58 Std besitzt. — *Ausführung.* Zur Probeneinwaage fügt man eine gewogene Menge an Ammoniumvanadat und bringt die homogene Mischung in einem verschlossenen Plastikbeutel in den Neutronenstrom des Kernreaktors. Gleichzeitig werden mehrere Probeneinwaagen in Plastikbeuteln ohne NH_4VO_3-Zusatz bestrahlt. Nach einer Bestrahlungszeit von 10—60 sec wird die entstandene γ-Aktivität im Bereich von 1,3—1,55 MeV mehrmals 20 sec lang vermessen, wobei jeweils 10 sec Pause zwischen den einzelnen Messungen eingelegt werden. Nach Abfall der ^{52}V-Aktivität wird die ^{56}Mn-Aktivität mehrmals 200 sec lang mit 10 sec langen Pausen vermessen. Die Zerfallskurven auf halblogarithmischen Papier werden in bezug auf den ^{52}V- und den ^{56}Mn-Zerfall graphisch analysiert und der Vanadiumgehalt der Probe wird durch Extrapolation auf die Zeit $t = 0$ nach den bekannten Rechnungen der Aktivierungsanalyse ermittelt. Die Genauigkeit liegt bei Vanadiumgehalten in Stahl von $\sim 0{,}05\%$ bei $\pm 5\%$.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 100—107 (1958). Univ. Gent (Belgien).
Klaus Brodersen

Zur genauen Vanadiumbestimmung in hochlegierten Stählen muß, da neben anderen Elementen auch Vanadium in der beim Lösen des Stahles mit Wolfram entstehenden Wolframsäure adsorbiert wird, auch der Niederschlag auf Vanadium untersucht werden. G. Leliaert, J. Hoste und J. Eeckhaut[1] wenden die Isotopenverdünnungsmethode an und geben zur aufgelösten Stahlmenge eine bekannte Menge ^{48}V hinzu. Dadurch können sie nach der analytischen Prozedur und amperometrischen Vanadiumtitration aus einem Teil der austitrierten Lösung an Hand der gemessenen Aktivität in dieser Lösung den Vanadiumverlust errechnen und den gefundenen Wert korrigieren.

[1] Talanta (London) **1**, 369—373 (1958). Univ. Gent (Belgien). H. Malissa

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Stählen führen K. Abresch und H. Lemm[1], aufbauend auf Untersuchungen von W. Singer[2] und W. G. Smiley[3] nach dem Trägergasverfahren in wesentlich kürzerer Zeit durch, als es nach dem Schmelzvakuumverfahren möglich ist. Die Entgasung der 0,5 g schweren, im Graphittiegel aufgeschmolzenen Probe wird im Argonstrom durchgeführt, das entstandene Kohlenmonoxyd mit auf Silicagel aufgetragenem und mit 100%iger Schwefelsäure angefeuchtetem Schütze-Reagens (Jodsäure) zu Kohlendioxyd oxydiert und dieses coulometrisch nach W. Oelsen und G. Graue[4] bestimmt. Es

wird eine Apparatur beschrieben, die einfach zu bedienen ist und mit der in 8 Std etwa 50 Proben, gegenüber 15—20 beim Vakuumverfahren, mit einer geringeren Standardabweichung als bisher bestimmt werden können.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 1—6 (1959). August-Thyssen-Hütte AG., Duisburg-Hamborn. — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 127 (1940); vgl. diese Z. **121**, 367 (1941). — [3] Analyt. Chemistry **27**, 1098 (1955); vgl. diese Z. **150**, 458 (1956). — [4] Angew. Chem. **64**, 24 (1952); vgl. diese Z. **146**, 282 (1953). H. Malissa

Zur colorimetrischen Bestimmung von Chrom, besonders *in Eisenlegierungen*, entfernen J. P. McKaveney und H. Freiser[1] zunächst Al, Fe, V, Mo und Ti durch Extraktion bei p_H 2 mit einer Mischung aus Acetylaceton und Chloroform (1:1) und kochen dann die wäßrige Phase mit Acetylaceton am Rückflußkühler, wobei Chromacetylacetonat entsteht, welches dann mit derselben Mischung aus Acetylaceton und Chloroform extrahiert wird. Chrommengen über 2 mg können in der rotvioletten Lösung direkt gemessen werden, kleinere Mengen werden mit Diphenylcarbazid bestimmt. — *Ausführung.* Man löst 1 g der Probe mit 50 ml Salzsäure (1:1) und 20 ml Schwefelsäure (1:1), dampft auf 25 ml ein, oxydiert mit 50 Tr. konz. Salpetersäure und engt weiter ein bis sich Kristalle abscheiden. Nach dem Abkühlen gibt man 50 ml Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden, filtriert (Whatman No. 40), wäscht mit 2%iger Schwefelsäure und engt das Filtrat auf etwa 25 ml ein. Dann läßt man langsam 20 ml konz. Ammoniak unter gutem Mischen zufließen, kühlt in Eiswasser und stellt mit Ammoniak p_H 2 ein. Man schüttelt mit 25 ml Acetylaceton aus, trennt die wäßrige Phase ab, stellt dann wieder p_H 2 ein, schüttelt sie mit 25 ml Chloroform aus und trennt. Dann extrahiert man die wäßrige Schicht erneut mit 50 ml eines Gemisches aus Chloroform und Acetylaceton (1:1), neutralisiert die wäßrige Phase nach dem Abtrennen mit konz. Ammoniak gegen Lackmus, gibt noch 2 ml Überschuß und 30 ml Acetylaceton hinzu und kocht unter magnetischem Rühren 30 min am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten läßt man absitzen, trennt die wäßrige Lösung ab und schüttelt sie mit 25 ml Chloroform aus. Die vereinigten organischen Extrakte wäscht man 4 mal mit je 50 ml 6 n Schwefelsäure, trocknet mit 2 g Na_2SO_4 und extrahiert die wäßrigen Anteile mit 15 ml Chloroform. Sämtliche organische Schichten vereinigt man und verdünnt sie im Meßkolben mit Acetylaceton auf 50 ml, filtriert (Whatman No. 42) und mißt die Lichtabsorption bei 560 mμ. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Bei kleinen Chrommengen nimmt man aus dem 50 ml-Meßkolben einen aliquoten Teil mit höchstens 0,3 mg Cr, kocht das Lösungsmittel auf dem Wasserbad weg, dampft mit 5 ml konz. Salpetersäure nochmals ein, raucht mit 5 ml konz. Schwefelsäure ab und gibt einige Tropfen konz. Salpetersäure hinzu. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 100 ml, kocht einige Minuten, fügt etwa 8 Tr. 0,1 n $KMnO_4$-Lösung hinzu und kocht 10 min weiter. Wenn die Rosafärbung verschwindet, läßt man weiteres Permanganat zutropfen. Dann versetzt man mit 6 ml Salzsäure (10 ml konz. Salzsäure auf 100 ml verdünnt), kocht 5 min, verdünnt in einem 250 ml-Meßkolben auf etwa 230 ml, gibt 5 ml Diphenylcarbazidlösung (125 mg in 50 ml Äthanol) hinzu, füllt zur Marke auf und mißt die Extinktion nach 20 min in einer 1 cm-Zelle bei 525 mμ gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1965—1968 (1958). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA).
G. Denk

Zur photometrischen Manganbestimmung in Stählen und Gußeisen oxydiert J. E. Bolzan[1] nach bekanntem Verfahren mit Persulfat-Silbernitrat und mißt die Mangankonzentration unter Verwendung eines Grünfilters gegen Wasser. Anschließend wird die Permanganatfarbe durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd

zerstört und die Lösung wiederum photometriert, wobei die verbliebene Restabsorption den störenden Ionen, wie z. B. Chrom und Nickel zukommt, und abgezogen wird. — *Ausführung.* 50 mg Probe werden in 5 ml Säuregemisch (150 ml konz. Schwefelsäure + 150 ml konz. Phosphorsäure + 700 ml Wasser) im Glycerinbad zur Lösung erhitzt. Die Lösung wird mit wenig konz. Salpetersäure oxydiert, die Stickoxyde werden verkocht. Bei Gußeisen wird noch verdünnt und filtriert. Man versetzt mit 2 ml 1%iger Silbernitratlösung und 2 ml gesätt. Ammoniumpersulfatlösung, mischt, erhitzt 2—3 min im Glycerinbad und kühlt ab. Dann wird auf 25 ml verdünnt und die optische Dichte im Summerson-Photometer mit Grünfilter gemessen. Mit 1—2 Tr. 0,3%iger Wasserstoffperoxydlösung zerstört man die Permanganatfarbe und mißt den Blindwert.

[1] Chemist-Analyst **47**, 95-96 (1958). Lab. Quim.-Metalurg., Ferrocarril General Roca. Remedios de Escalada (Argentinien). H. Malissa

Zur Bestimmung von Eisen, Kupfer und Titan nebeneinander in Ferrotitan eignet sich nach A. I. Busev und Li Gyn[1] die potentiometrische Titration mit $CrCl_2$-Lösung. Die Titration erfolgt in schwach saurer Lösung mit einer Platinelektrode für Fe und Cu und einer Quecksilberelektrode für Ti oder mit einer Wolframelektrode für alle 3 Metalle. — *Analysengang.* Man löst 1 g Ferrotitan unter Erwärmung in 40 ml 1:5 verd. Schwefelsäure und 10 ml Perhydrol (der Perhydrolzusatz ist bisweilen nicht erforderlich) und kocht noch 30 min, wobei man von Zeit zu Zeit umrührt. Dann versetzt man tropfenweise mit 2 ml Perhydrol und kocht weitere 10 min. Wenn die Lösung schwach grün gefärbt ist, gibt man $KMnO_4$-Lösung bis zur Rosafärbung zu und kocht nochmals 10—15 min zur Zerstörung des Permanganatüberschusses. Die abgekühlte Lösung füllt man im Meßkolben auf 250 ml auf und nimmt 50 ml in das Titrationsgefäß ab. Man schließt die Pt-Elektrode und eine gesätt. Kalomelelektrode an und läßt 15 bis 30 min CO_2 durch die Lösung strömen. Dann titriert man mit $CrCl_2$-Lösung. Der erste Potentialsprung ist nach der Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+}, der zweite nach der Reduktion des Cu^{2+} zu Cu^{+}. Danach gibt man zur Lösung 80—100 ml mit CO_2 gesätt. konz. Salzsäure, ersetzt die Pt-Elektrode durch eine Hg-Elektrode und titriert bei 60—70° C weiter bis zum dritten Potentialsprung des Ti. An Stelle der Pt- und Hg-Elektrode kann man unter den gleichen Bedingungen mit einer Wolframelektrode arbeiten, ohne die Elektrode zu wechseln.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 30—34 (1959) [Russisch]. Staatl. Lomonosov-Univ. Moskau (UdSSR). K. Hertzog

Die Trennung von Natrium und Kalium von anderen Bestandteilen bei der Analyse von Gesteinen und Mineralen mittels Ionenaustausches wird von L. E. Reichen[1] beschrieben. Die mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossene Probe wird nach dem Vertreiben des Fluorids mit einem Kationenaustauscher behandelt. Natrium und Kalium werden zusammen durch 0,12 n Salzsäure abgelöst. Andere Bestandteile außer Kieselsäure können in derselben Probe ermittelt werden. — *Arbeitsweise.* 10 ml Amberlite IR 120 (0,45—0,6 mm Korndurchmesser) werden in eine 50 ml-Bürette eingefüllt, mit Wasser eingeschlämmt und mit 4 n Salzsäure in die Cl-Form gebracht. Da die Kapazität dieser Austauschermenge etwa 10 mval beträgt, wird die Einwaage der Probe so gewählt, daß sie nicht mehr als 10 mval Kationen enthält. Diese Menge wird in einem Platintiegel nach dem Befeuchten mit Wasser und dem Zusatz von 10 ml Flußsäure 4 Std auf dem Dampfbade zugedeckt stehen gelassen. Dann wird zur Trockne eingedampft, und nach dem Zufügen von 2 ml Schwefelsäure (1 + 1) und 25 ml Wasser und Umschwenken wird die Schwefelsäure abgeraucht. Man fügt noch einmal die gleiche Menge Schwefelsäure und Wasser hinzu und wiederholt das Abrauchen. Den Rückstand nimmt

man mit 0,5 ml Salzsäure und 25 ml Wasser auf. Ein etwaiger unlöslicher Rückstand von Sulfaten wird abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser sollen ein Volumen von etwa 50 ml haben und an Salzsäure etwa 0,1 n sein. Diese Lösung läßt man mit einer Geschwindigkeit von 2—4 ml/cm²/min durch die Säule laufen und wäscht diese mit 100 ml Wasser nach. Natrium und Kalium werden durch 850 ml 0,12 n Salzsäure (4 ml/cm²/min) eluiert. Die Chloride werden in üblicher Weise zur Trockne gebracht und gewogen. Nun löst man die Chloride in Wasser. Bleibt hierbei ein unlöslicher Rückstand, so neutralisiert man die Lösung mit Ammoniak gegen Thymolblau und behandelt sie 30 min lang auf dem Dampfbade. Bildet sich kein Niederschlag, so betrachtet man die erste Wägung als richtig. Ein entstandener Niederschlag wird abfiltriert und mit 2%iger Ammoniumchloridlösung, die mit 1 Tr. Ammoniak versetzt ist, ausgewaschen. Das Filtrat wird wieder zur Trockne gebracht und der Rückstand gewogen. Natrium und Kalium werden nach einem bekannten Verfahren bestimmt. Die erhaltenen Werte sind gut. — Die Säule hält 7 mval Eisen, Aluminium und Calcium zurück, mehr als 3,5 mval Magnesium und 1,9 mval Titan werden nicht gebunden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1948—1950 (1958). U. S. Geolog. Survey, Washington, D. C. (USA). R. Klement

Sehr kleine Rubidiummengen in Gesteinen oder Meerwasser haben A. A. Smales und R. K. Webster[1] nach der Methode der *Verdünnungsanalyse* mit Hilfe von stabilen Rubidiumisotopen (^{85}Rb und ^{87}Rb) unter Verwendung eines Massenspektrometers bestimmen können. Die Verff. haben 4 mg eines Rubidiumchlorids der Isotopenzusammensetzung 15,05% ^{85}Rb und 84,95% ^{87}Rb als „Leitisotop" verwendet. (Das natürlich vorkommende Rubidium besteht zu 72,2% aus ^{85}Rb und zu 27,8% aus ^{87}Rb.) In den Gesteinen ließen sich 20—200 mg/kg Rubidium und im Meerwasser 121,4 μg/l mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1—2% bestimmen. Die Übereinstimmung mit Analysenergebnissen unter Berücksichtigung aller Unsicherheitsfaktoren nach der Aktivierungsanalyse oder der Flammenphotometrie liegt bei $\pm$ 3—5%. - *Ausführung. 1. Gesteine.* Man dampft ein gemessenes Volumen der RbCl-Leitisotoplösung in einer Platinschale zur Trockne ein, bringt eine abgewogene Mengen der fein gepulverten Probe dazu, behandelt mit einer Mischung aus Fluß- und Perchlorsäure, dampft zur Trockne ein und erhitzt auf 500—520° C. Den Rückstand extrahiert man mit heißem Wasser, dampft zu Trockne ein, wiederholt das Eindampfen 2mal nach Zusatz von konz. Salpetersäure, nimmt ein wenig Wasser auf und bringt die Lösung in das Massenspektrometer. — *2. Meerwasser.* Man mischt 1 l der Probe mit einer abgemessenen Menge der Leitisotoplösung, säuert mit wenig Schwefelsäure an und dampft zur Trockne ein. Nach Aufnehmen in wenig Wasser bringt man die Lösung in das Massenspektrometer. — Die Ausführung der Aufnahme des Massenspektrums ist bereits beschrieben worden[2].

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 582—586 (1958). At. En. Res. Est., Harwell (England). — [2] Smales, A. A., u. R. K. Webster: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 587 (1958); vgl. diese Z. **169**, 280 (1959) Klaus Brodersen

Flammenphotometrische Strontiumbestimmung in Silicaten und Carbonaten mit Flüssigkeitsfilter. Nach G. I. Ksandopulo und D. P. Ščerbov[1] liegt der günstigste Bereich zur Strontiumbestimmung zwischen 640—690 mμ, weil Strontium in diesem Bereich eine scharfe Linie besitzt. Als Flüssigkeitsfilter kann eine 1%ige wäßrige Rhodamin C-Lösung mit der Schichtdicke 1 cm verwendet werden. Zur Ausscheidung von Calcium und Barium im Bereich 470—540 mμ erwies sich sowohl eine 100%ige wäßrige Lösung von Kupfer(II)-nitrat (d = 0,5 cm) als auch eine 40%ige wäßrige Lösung von Kupfer(II)-chlorid (d = 0,5 cm) als brauchbar.

Bei diesen Bedingungen zeigte der Photostrom eine lineare Abhängigkeit zur Konzentration des Bariumoxyd von 50—5000 μg/ml und des Calciumoxyds von 40—2000 μg/l, wobei die beiden Photoströme additiv sind, was die Anwendung der Kompensationsmethode bei der Strontiumbestimmung ermöglicht. Zu diesem Zweck wird eine Lösung von 3 mg/ml BaO und 1 mg/ml CaO in die Flamme eingesprüht. Die Anwesenheit von über 100 μg/ml an Natriumoxyd bzw. größeren Mengen an Lithium oder Kalium verursacht fehlerhafte Werte; deshalb muß man die Erdalkalimetalle vor der Bestimmung durch Fällen mit Ammoniumcarbonatlösung von den Alkalimetallen trennen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1432—1434 (1958) [Russisch]. Zentrallab. d. Südkazachstanischen geologischen Verwaltung (UdSSR). O. Gautsch

Bis zu 30 mg Tantal in Erzen lassen sich nach einer Fällungsmethode von F. S. Grimaldi und M. M. Schnepfe[1] neben großen Mengen von Se, Y, Ce, Ti, Zr, Th, V, Nb, Mo, W, U, Fe, Al, Ga, Sn, Pb, Sb und Bi bestimmen. Man fällt mit *seleniger Säure* aus stark saurer, Oxalat und Tartrat enthaltender Lösung und wägt nach Glühen bei 900° C als Ta_2O_5. Bei der Fällung werden nur kleine Mengen an *Niob* und *Titan* mitgerissen, die photometrisch nach bekannten Methoden[2,3] bestimmt werden können. Die neue Fällungsmethode wird in Anlehnung an die Methode von I. P. Alimarin und E. I. Stepanjuk[4] ausgeführt. — *Ausführung.* Man schmelzt 50—60 mg des Probeerzes mit 1,5 g Kaliumpyrosulfat in einem Quarztiegel, löst die erkaltete Schmelze in 30 ml Wasser, die 1,5 g Weinsäure enthält, filtriert, wäscht mit 10 ml Wasser, behandelt den unlöslichen Rückstand nochmals wie die Probe, verwirft den zweiten Rückstand und vereinigt die Filtrate. Man setzt dem Filtrat soviel 50%ige Weinsäurelösung zu, daß jetzt 3 g enthalten sind, und versetzt mit 5 ml Schwefelsäure (1:1), 22,5 ml konz. Salzsäure, 75 ml 10%iger Oxalsäuredihydratlösung, 25 ml 10%iger seleniger Säurelösung sowie mit Wasser bis zum Gesamtvolumen von 150 ml. Man läßt $2^1/_2$—3 Std auf dem Dampfbad stehen, versetzt mit Filterpapierschnitzeln, filtriert, wäscht mit heißer 10%iger Salzsäure, glüht bei 900° C und wägt als Ta_2O_5. — Man wiederholt mit der Auswaage die obenstehende Probenbehandlung einmal, bei 15—30 mg Ta zweimal und bestimmt in den vereinigten Filtraten Niob und Titan photometrisch.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2046—2049 (1958). U. S. Geol. Survey. Washington, D. C. (USA). — [2] Freund, H., u. A. E. Levitt, Analyt. Chemistry. **23**, 1813 (1951); vgl. diese Z. **138**, 200 (1953) — [3] Peroxyd method — [4] Zavodskaja Laborat. **22**, 1149 (1956); vgl. diese Z. **156**, 446 (1957) Klaus Brodersen

Zur Bestimmung von Zirkonium und Hafnium in Silicaten, die nur 0,5 bis $1 \cdot 10^{-4}$% der Summe beider Elemente enthalten, beschreiben A. M. Tuzova und A. A. Nemodruk[1] ein Anreicherungsverfahren, das auf der gemeinsamen Fällung der beiden Elemente mit Phenylarsonsäure und der Umfällung mit 4-Dimethylaminobenzol-4′-arsonsäure beruht. Die Endbestimmung beider Elemente kann röntgenspektrographisch erfolgen. — *Arbeitsweise.* 5—10 g des feingepulverten Gesteins werden mit einem Gemisch von Fluß- und Salzsäure oder Fluß- und Schwefelsäure in einer Platinschale behandelt. Nach vollständigem Aufschluß und Vertreiben der Flußsäure wird der Rückstand in 50 ml 2 n Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt, so daß die Lösung 1 n an Salzsäure wird. Dann versetzt man mit 1—2 ml Perhydrol zur Maskierung von Titan und fällt mit 5—6 ml 20%iger Phenylarsonsäurelösung das Zr und Hf. Man läßt 24 Std stehen, filtriert und wäscht mit 0,1%iger Phenylarsonsäurelösung in 0,1 n Salzsäure. Den Niederschlag verglüht man dann 1,5—2 Std bei 900—1000° C. Die entstandenen Oxyde schließt man mit Kaliumpyrosulfat auf, löst den Schmelzkuchen in 50 ml 6 n Salzsäure und erhitzt 10—15 min auf dem Wasserbad. Nach Abkühlung gibt man

1—2 ml Perhydrol zu, fällt mit 5 ml 2%iger Lösung von 4-Dimethylaminoazobenzol-4′-arsonsaurem Natrium, verdünnt mit 30—35 ml Wasser und versetzt noch mit 10 ml 1%iger Methylorangelösung zur vollständigen Fällung als Mitfällungsreagens. Statt Methylorange kann man beliebige andere Sulfosäuren mit genügend hohem Molekulargewicht nehmen, z. B. β-Naphthalinsulfonsäure u.a. Nach 24 Std filtriert man, wäscht 2—3mal mit 0,1%iger Lösung des Fällungsreagenses in 0,1 n Salzsäure und verglüht bei 900—1000° C. Die Vollständigkeit der Fällung wurde mit Hilfe der radioaktiven Isotope ^{95}Zr und ^{181}Hf geprüft, sie beträgt 94—100%.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 674—676 (1958). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Geochem. u. anal. Chem. Akad. Wiss. SSSR, Moskau. K. Hertzog

Die Bestimmung von wasserlöslichen Sulfaten in Böden. Die Sulfate bestimmt J. R. Freney[1] nach der Reduktionsmethode zur Mikrobestimmung von Schwefel nach C. M. Johnson und H. Nishita[2], wobei er die störenden Bodenkolloide durch Filtration abscheidet und Sulfatschwefel von anderen anorganischen Bodenschwefelverbindungen durch Fällung als Bariumsulfat abtrennt. — *Arbeitsweise.* 20 g Boden schüttelt man mit 100 ml schwefelfreiem Wasser 30 min in 200 ml-Zentrifugengläsern, zentrifugiert die Suspension (2000 U/min) 15 min, filtriert die überstehende Flüssigkeit durch ein Seitz-Bakterienfilter und füllt 2 ml eines aliquoten Teils des kolloidfreien Filtrates in den Reduktionskolben. Man säuert mit 0,01 n Salzsäure an (Methylorange als Indicator), erhitzt die Lösung zum Kochen, fügt 1 ml 5%ige Bariumchloridlösung tropfenweise zu, läßt 1 Std an einem warmen Ort absitzen, filtriert durch ein Pregl-Filterstäbchen (Porosität 4) und wäscht den Niederschlag einige Male mit kleinen Portionen einer 1%igen Bariumchloridlösung im Kolben. Schließlich behandelt man den Niederschlag in dem gleichen Kolben, in dem gefällt wurde, weiter nach der Reduktionsmethode.

[1] Soil Sci. **86**, 241—244 (1958). Regional Pastoral Lab. Armidale, New South Wales (Australien). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 736 (1952); vgl. diese Z. **139**, 152 (1953). W. Grütz

Zur Bestimmung von Guanidinnitrat und Ammoniumnitrat in technischen Produkten empfehlen J. Minczewski und J. Młodecka[1] die potentiometrische Titration zweier Proben der zu untersuchenden Substanz im nichtwäßrigen Medium mit Natriummethylat bzw. mit Perchlorsäure. Die erste Titration ergibt die Menge Nitrat, die an Ammoniumionen gebunden ist (NH_4NO_3 stellt die wichtigste Verunreinigung des technischen Guanidinnitrats dar), durch die zweite Titration wird die ganze HNO_3-Menge erfaßt (d.h. auch die an Guanidin gebundene Säure). Der Gehalt am Guanidinnitrat wird aus der Differenz beider Titrationsergebnisse berechnet. — *Ausführung. a) Bestimmung des NH_4NO_3-Gehalts.* Man löst 0,1—0,2 g der zu untersuchenden Probe in 75—100 ml wasserfreiem Methanol und titriert gleich darauf potentiometrisch mit 0,1 n Natriummethylatlösung (2,5 g Natriummetall in reinem Methanol zu 1 l gelöst). Als Indicatorelektrode dient eine Sb- oder Mo-Elektrode, Vergleichselektrode ist eine Chlorsilberelektrode in Methanol[2]. — *b) Bestimmung des Guanidinnitratgehalts.* Man löst 0,1 g Probe in 100 ml Eisessig und titriert die entstandene Lösung nach dem Abkühlen mit 0,1 n $HClO_4$-Lösung in wasserfreier Essigsäure unter Verwendung einer Glaselektrode als Indicatorelektrode und einer Chlorsilberelektrode in Eisessig[2] als Bezugselektrode. Berechnung: Prozente Guanidinnitrat $= (v.\, n.\, 0{,}12209 \cdot 100/c) - 1{,}5252\, A$. Es bedeuten v den Verbrauch der $HClO_4$-Lösung (in Millilitern), n die Normalität der $HClO_4$-Lösung, 0,12209 das Milliäquivalent Guanidinnitrat, c die Einwaage (in Grammen), 1,5252 den Umrechnungsfaktor von Ammoniumnitrat auf Guanidinnitrat und A den Prozentgehalt an Ammoniumnitrat aus der vorhergegangenen Bestimmung. —

Das beschriebene Bestimmungsverfahren ist rascher ausführbar als die übliche Pikratmethode[3] (Analysendauer nur 1,5 Std). Der relative Fehler beträgt $\pm 1\%$, Die im technischen Guanidinnitrat vorhandenen Verunreinigungen (z. B. Dicyandiamid) stören nicht.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 176—182 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. phys. Chem., Akad. Wiss., Warschau (Polen). — [2] Minczewski, J., u. Z. Łada: Roczn. Chem. **29**, 919 (1955). — [3] Fainer, P., u. J. L. Myers: Analyt. Chemistry **24**, 515 (1952); vgl. diese Z. **138**, 292 (1953). M. Hřivnáč

Die der spektralphotometrischen Bestimmung kleiner Borgehalte in Ammoniumfluorid mit Carmin vorzuschaltende Abtrennung des Bors durch Destillation als Borsäuremethylester wird durch die großen Fluoridmengen stark gestört. Nach T. Nowicka-Jankowska und H. Szyszko[1] kann man diese Störung ausschalten und zu einigermaßen reproduzierbaren Bestimmungen gelangen, wenn man die Destillation in Gegenwart größerer Mengen von borfreiem Aluminiumsulfat in Methanoldampf vornimmt, das in 0,1 n Natronlauge aufgefangene Destillat nach Zusatz von Aluminiumsulfat in einer Quarzschale eindampft und dann die Bestimmung nach Hatcher-Wilcox in bekannter Weise durchführt. Dadurch werden die Hauptmenge Fluor als Aluminiumfluorkomplex gebunden, ebenso kleine Mengen von überdestilliertem Fluor; die Bildung von Fluorboraten ist weitgehend ausgeschlossen. Die Methode ist mit einem systematischen Fehler von etwa -10% behaftet; die Ergebnisse sind um diesen Betrag zu erhöhen. Bei Borgehalten von 0,5—5 ppm beträgt die Streuung $\pm 20\%$. — Borfreies Methanol wird durch Destillation von mannithaltiger methanolischer Natronlauge erhalten; zur Entfernung von Bor aus Aluminiumsulfat versetzt man dessen wäßrige Lösung im Destillierkolben mit konz. Schwefelsäure und borfreiem Methanol und destilliert im Methanoldampf. Die Reinigung ist nach dreimaliger Destillation beendet. — Für den störungsfreien Verlauf der Bordestillation ist es wesentlich, von der Zugabe der Ammoniumfluoridprobe zum Aluminiumsulfat bis zum Beginn der Destillation mindestens 30 min zu warten. Die Reinigungs- und Trennoperationen sind in Quarzgeräten durchzuführen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 969—976 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Nuclear Res., Warschau (Polen). H. Hartkamp

Zur Bestimmung von Titandichlorid und -trichlorid in Alkali- oder Erdalkalichloridschmelzen geben S. Mellgren und M. B. Alpert[1] zwei Methoden an. Bei der ersten ist die Menge des entwickelten Wasserstoffs nach der Reaktion mit verd. Salzsäure ein Maß für den $TiCl_2$-Gehalt und damit für den Reduktionsgrad N des Titans (= scheinbare Wertigkeit): $Ti^{2+} + H^+ \rightarrow Ti^{3+} + {}^1/_2 H_2$. Die zweite Methode bestimmt durch Titration unter kontrollierten Bedingungen der mit Wasserstoffperoxyd entstehenden H^+-Ionen ebenfalls den Reduktionsgrad. Beide Methoden erfordern zusätzlich die Bestimmung des gesamten löslichen Titans mit Eisen(III)-ammoniumsulfat nach vorheriger Reduktion. Luftsauerstoff muß bei allen Operationen möglichst weitgehend ausgeschlossen werden. — *Bestimmung des gesamten löslichen Titans.* Eine Probe, die einem Fe^{III}-Verbrauch von 20—40 ml entspricht, wird in 100 ml 0,6 n Salzsäure gelöst, mit Aluminiumfolie nach J. A. Rahm[2] reduziert und mit 0,0626 n Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung und Ammoniumthiocyanat als Indicator bis zur ersten bleibenden Rotfärbung titriert. Die vorherige Reduktion von Titan(IV) erübrigt sich, wenn die Probe etwas Titan(II) enthält und homogen ist. — *Wasserstoffmethode.* Der Apparat besteht aus einer 50 ml-Gasbürette (Abbildung im Original) mit 0,1 ml-Teilung. Die Probe (soviel, daß 10—40 ml H_2-Gas entstehen) wird in wasserstoffgesättigter

Salzsäure (man läßt 1,2 n HCl mindestens 2 Std über Aluminiumstäbchen stehen) gelöst, der entwickelte Wasserstoff aufgefangen und gemessen. Der Ti^{III}-Gehalt ergibt sich zu $\%\ Ti^{III} = 0{,}154\ p\ V/ET$, worin 0,154 ein Korrekturfaktor, p der Wasserstoffdruck = Barometerstand [mm], V das gemessene Volumen [ml], E die Einwaage und T die absol. Temperatur sind. Die Ti^{III}-Menge ergibt sich aus der Differenz. Der Reduktionsgrad N ist gegeben durch $N = 3 - (\%\ Ti^{II}/\%$ Gesamttitan). — *Säuretitration.* Die Probe wird in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 75 ml ausgekochtem Wasser versetzt und unter Abdecken gelöst. Dann wird Wasserstoffperoxydlösung (4 ml 30%ig + 100 ml H_2O) bis zur bleibenden Gelbbraunfärbung zugefügt, der geringe Überschuß verkocht (2 min) und mit carbonatfreier 0,1 n Natronlauge (standardisiert mit Kaliumhydrogenphthalat/Phenolphthalein) gegen Bromthymolblau titriert. Es wird nochmals 2 min gekocht und die Titration beendet (Farbumschlag nach Gelbgrün). Das Molverhältnis titrierbare Säure zu Gesamttitan gibt wieder den Reduktionsgrad N. $\%\ Ti^{II} = (3\text{-}N) \cdot \%$ Gesamttitan. — Die Methoden sind nur anwendbar, wenn N zwischen 2 und 3 liegt. Das ist bei Chloridschmelzen der Fall, deren Temperatur über 500° C betragen hat. Fluoridhaltige Schmelzen können dagegen selbst oberhalb 850° C noch $Titan^{IV}$ enthalten. Die Säuretitration ist bei magnesiumchloridhaltigen Schmelzen nicht anwendbar, ebenso bei Anwesenheit von Jodiden. In Gegenwart von Titanmetall oder beträchtlichen Mengen „Schlamm" sind einige Abänderungen der Methoden erforderlich.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2061—2063 (1958). Titanium Div., Nat. Lead Co., Sayreville, N. J. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 1832 (1952); vgl. diese Z. **141**, 146 (1954). E. Bankmann

Die Abtrennung von Strontium und Caesium aus Uran-Spaltproduktgemischen gelingt nach Untersuchungen von T. Kiba und M. Kanetani[1] durch Extraktion praktisch aller Spaltprodukte aus saurer Lösung bei p_H 4 mit einer Kupferronlösung in Chloroform. Das Strontium und das Caesium bleiben auch ohne Trägerzusatz bei dieser Methode in der wäßrigen Phase und können dort nach bekannten Methoden getrennt und aufgearbeitet werden. — *Ausführung. 1. Bei Abwesenheit von nicht aktiven Atomarten.* 0,2 ml der Lösung der Spaltprodukte versetzt man in einem 30 ml-Scheidetrichter mit 5 ml 1—7 n Salzsäure oder 0,5 m Pufferlösung (p_H 4), die aus Essigsäure, Ammoniumacetat und Ammoniak hergestellt und mit Hilfe einer Glaselektrode eingestellt wird. Man füllt mit Wasser auf 6 ml auf, fügt 1 ml einer 5%igen Kupferronlösung und 2 ml Chloroform zu, schüttelt 5 min lang, extrahiert die organische Phase in einem anderen Scheidetrichter mit 5 ml der Pufferlösung 5 min lang, und extrahiert nun nochmals die wäßrige Phase im ersten Scheidetrichter mit 1 ml Kupferronlösung und 2 ml Chloroform. Die vereinigten wäßrigen Phasen aus dem ersten und zweiten Scheidetrichter werden eingedampft. Der unwägbare Rückstand enthält die radioaktiven Atomarten ^{90}Sr und ^{137}Cs. — *2. Bei Anwesenheit von Eisen, Thorium und Uran.* Hier wird das Eisen wie oben, aber aus 1 n salzsaurer Lösung bis zur Farblosigkeit extrahiert. Man wäscht die organischen Phasen mit 1 n Salzsäure, vereinigt alle wäßrigen Phasen, macht wieder 1 n salzsauer und extrahiert nun wie oben, jedoch nicht mit 2 ml Chloroform, sondern mit 10 ml Essigester das Thorium(IV). Durch Schütteln mit 20 ml 3%igem Zink-Amalgam reduziert man zum Uran(IV), bringt mit 2 n Ammoniak auf p_H 1,8 und extrahiert wie oben mit Chloroform-Kupferronlösung. Diese Extraktion wird bei p_H 4 in der wäßrigen Phase mit 10 ml Chloroform und 2 ml Kupferronlösung wiederholt.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **31**, 1013—1016 (1958). Univ. Kanazawa (Japan).
Klaus Brodersen

Bestimmung von zwei- und dreiwertigem Titan in Chloridschmelzen mit Eisen(III)-chlorid. Um die thermische Zersetzung des $FeCl_3$ zu verhindern, empfehlen L. E. Ivanovsky, N. A. Loginov und M. V. Smirnov[1] den Zusatz in Form von $KFeCl_4$. Dieses stellt man durch Chlorieren von Eisenpulver bei 450—500° C und Schmelzen mit dem eutektischen Gemisch von LiCl und KCl bei 450—500° C dar. Bei Gehalten von über 5—6 Gew-% $FeCl_3$ bilden sich in der Schmelze zwei flüssige Phasen aus, wovon die untere etwa der Zusammensetzung $KFeCl_4$ entspricht und bei 260 ± 2° C schmilzt. — *Analysengang.* Die entnommene Probe kühlt man unter einer Argon-Atmosphäre ab und bringt sie in ein Glasrohr mit seitlichem Ansatz. In den Ansatz füllt man die 1,5—2fache Menge $KFeCl_4$, evakuiert das Gefäß und füllt es mit Reinargon. Das untere Ende des Rohres mit der Probe bringt man in einen Ofen bis die Probe schmilzt, läßt dann durch Neigen des Rohres das $KFeCl_4$ in die Schmelze fallen und schüttelt kräftig durch. Nach möglichst raschem Kühlen auf Zimmertemperatur löst man den Schmelzkuchen in mit 10%iger Salz- oder Schwefelsäure angesäuertem Wasser und bestimmt in der Lösung Fe^{2+} wie üblich. Eine zweite Probe läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen, löst in angesäuertem Wasser und bestimmt die Summe $Ti^{2+} + Ti^{3+}$. Hat man, auf 1 g der ursprünglichen Probe berechnet, n mg-Äquiv. Fe^{2+} und m mg-Äquiv. Ti^{III} gefunden, so enthält die Probe 11,88 (n − m) Gew-% $TiCl_2$ und 15,43 (2 m − n) Gew-% $TiCl_3$. Der relative Analysenfehler beträgt weniger als 0,1%.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 671—673 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. Inst. Uraler Zweigstelle d. Akad. Wiss. UdSSR. H. Nieswand

Über den Nachweis von Wannenmaterial im Glas durch *Markieren der Wannensteine* berichtet W. Jahn[1]. Dieser Nachweis hat erhebliche praktische Bedeutung, weil das im Glas gelöste Wannenmaterial wahrscheinlich die Schlierenbildung verursacht. Die Markierung der Wannensteine durch radioaktive Isotope macht Schwierigkeiten, da dann auch das Glas unter Umständen jahrelang radioaktiv ist; ferner wäre die Herstellung solcher Wannensteine sehr teuer. — Eine andere Markierungsmöglichkeit besteht im Einbau stabiler leicht nachweisbarer Elemente, die im Glasfluß nicht als Verunreinigung enthalten sind. In Frage käme Beryllium, von dem colorimetrisch noch 0,04 μg/ml, spektroskopisch 0,002 μg erfaßt werden können. — Die Nachweisgrenze kann noch um 2—4 Zehnerpotenzen hinausgeschoben werden, wenn das stabile Markierungselement nachträglich in den herausgeschnittenen Schlieren durch Neutronenbestrahlung aktiviert wird. Das Element darf natürlich ebenfalls im Glas nicht ohnehin als Verunreinigung vorhanden sein, es muß einen großen Aktivierungsquerschnitt für thermische Neutronen und eine kleine Halbwertszeit (mehrere Tage) besitzen und sich gut von den Alkalioxyden trennen lassen. Die Wirkungsquerschnitte der einzelnen Glasbestandteile sind zwar verhältnismäßig klein, da sie aber in großer Menge vorliegen, muß das aktivierte Element zur Messung, die mit einem Zählrohr erfolgt, isoliert werden. Lediglich Borsäure hat einen so hohen Wirkungsquerschnitt, daß sie im Glas nicht vorhanden sein darf.

[1] Glastechn. Ber. **32**, 103—106 (1959). Mainz. G. Denk

Schwefelsäure. *Mengen von 0,01% Arsen* lassen sich nach einem Verfahren von G. Geitner[1] auf 1% genau in 1 Std bestimmen. Man oxydiert mit Bromwasser, fällt aus ammoniakalischer Lösung an Eisenhydroxyd, löst in Salzsäure, destilliert das Arsen ab und bestimmt es bromatometrisch. — *Ausführung.* Zu 200 ml Wasser werden in einem 750 ml-Schliffkolben langsam 100 g der zu untersuchenden Schwefelsäure und 20 ml einer salzsauren Eisen(III)-chloridlösung [121 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ und 20 ml HCl (D 1,19) im Liter] gegeben, auf 80° C erhitzt und mit gesätt. Bromwasser im Überschuß versetzt. Man macht ammoniakalisch, kocht

auf, filtriert durch ein 12 cm-Schwarzbandfilter, wäscht mit heißem Wasser, löst den Niederschlag vom Filter in 50 ml heißer Salzsäure (1:6), wäscht mit 50 ml Wasser, fügt 100 ml konz. und 100 ml Salzsäure der Dichte 1,12, sowie 6 g Hydrazinsulfat und 2 g Kaliumbromid zu und destilliert das Arsen ab. [Bei hohen Arsengehalten ($> 0{,}01\%$) wird mit 30 ml Eisen(III)-chloridlösung versetzt und doppelt destilliert.] Im Destillat wird das Arsen mit Bromatlösung (0,7432 g $KBrO_3$/l; 1 ml Lösung = $0{,}001\%$ As) potentiometrisch (Pt/Kalomel-Elektroden) titriert. Der Potentialsprung am Äquivalenzpunkt beträgt 0,2 Volt.

[1] Brennstoff-Chem. **40**, 89 (1959). Luitpoldhütte A.G., Amberg (Opf.).
KLAUS BRODERSEN

Zur Bestimmung des ^{35}S-Gehaltes in Schwefelsäure verwenden N. S. RADIN und R. FRIED[1] einen Flüssigkeits-Scintillationszähler. Die Verff. neutralisieren die Schwefelsäure mit einem höhermolekularen, aliphatischen Amin (damit das Salz in organischem Medium löslich wird) und lösen das entstandene Neutralsalz in der Scintillationsflüssigkeit, die aus $0{,}4\%$iger Terphenyl- und $0{,}01\%$iger 1,4-Di-[2-(5-phenyloxazolyl)]-benzollösung in Toluol[2], das 5% absoluten Alkohol enthält, besteht. Die ermittelte Zählrate ist praktisch unabhängig von der spezifischen Aktivität (Verdünnung mit inaktiver Schwefelsäure) wohl aber abhängig vom Amingehalt. — Auch radioaktive *Citronensäure*, *Phosphorsäure* und *Salzsäure*, die mit ^{14}C oder ^{3}H markiert sind, lassen sich so in bezug auf den Gehalt an radioaktiver Atomart untersuchen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1926—1928 (1958). N. W. Univ. und Vet. Adm. Hosp., Chicago, Ill. (USA). — [2] HAYES, F. N., D. G. OTT u. V. N. KERR: Nucleonics **14**, 42 (1956). KLAUS BRODERSEN

Bestimmung organischer Substanzen in Aluminatlösungen. D. V. BEZUGLYJ und I. A. PETRUSEVIČ[1] überprüften zur Bestimmung der organischen Verunreinigungen in den Aluminatlösungen die Verfahren, die auf der Oxydation mit Permanganat- oder Dichromatlösung beruhen. Beide Verfahren ergaben aber bei üblicher Ausführung[2] in der als Prüflösung verwendeten Stärkelösung unbrauchbare Resultate. Um konstante Oxydationswerte zu erhalten, muß die zu prüfende Lösung mindestens 40% Schwefelsäure enthalten. — *Ausführung.* Man säuert 5 ml Aluminatlösung mit Schwefelsäure schwach an, setzt danach so viel H_2SO_4 zu, daß deren Konzentration auf 40% ansteigt (im Endvolumen von 30 ml), setzt 2 ml 0,5 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung hinzu, ergänzt das Volumen auf 30 ml, erhitzt unter Rückfluß 2 Std auf dem siedenden Wasserbad, kühlt ab, setzt 20 ml 0,1 n Mohrsche Salzlösung hinzu und titriert mit 0,1 n Permanganatlösung zurück.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1448—1449 (1958) [Russisch]. Polytechn. Lenin-Inst., Charkow. — [2] Siehe z. B. LAUNER, H. F., u. Y. TOMIMATSU: Analyt. Chemistry **25**, 1767, 1769 (1953); vgl. diese Z. **144**, 49 (1955). — N. F. SCHULZ: Analyt. Chemistry **25**, 1762 (1953); sowie die Arbeitsweisen bei der Bestimmung organischer Substanzen in natürlichen Wässern. A. v. WILPERT

Eine Luminescenzmethode zur Bestimmung von Gossypol in Baumwollsamen und Produkten seiner Verarbeitung (Öl, Ölkuchen und Schrot) haben S. N. VIL'KOVA und A. L. MARKMAN[1] ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß Gossypol keine Eigenluminescenz hat, aber die Luminescenz anderer Stoffe auslöscht. Die Auslöschung ist proportional der Gossypolkonzentration. Als luminescierendes Reagens wird Fluorescein verwendet. Für die Gossypolbestimmung in Baumwollsaatöl wird folgende *Arbeitsweise* angegeben: In einem Scheidetrichter werden 1 oder 2 ml des zu untersuchenden Öls, 5 ml alkalische Fluoresceinlösung ($1 \cdot 10^{-4}$ g Fluorescein je Milliliter in 0,25 n KOH oder NaOH-Lösung) und 1 g

Kochsalz — zur besseren Trennung der Schichten — gegeben. Man schüttelt 1 min kräftig durch, trennt die wäßrige Schicht in eine Küvette ab und photographiert das Luminescenzspektrum mit einer Isopanchrom-Photoplatte (höchste Empfindlichkeit für gelbgrün). Eine Bestimmung dauert 5—6 min.

[1] Ž. prikl. Chim. **31**, 1548—1553 (1958) [Russisch]. Mittelasiat. Polytechn. Inst.
K. Hertzog

---

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Zur Bestimmung von neuen peroralen Antidiabeticis haben J. Kráčmarová und J. Kráčmar[1] die Titration in nichtwäßrigen Medien angewandt. *Tolbutamid* (4-Methylbenzolsulfonbutylharnstoff) und *Carbutamid* (4-Aminoxobenzolsulfonbutylharnstoff) können als Säuren in wasserfreiem Aceton oder Pyridin mit 0,1 n Natriummethylat visuell (Phenolphthalein) oder potentiometrisch titriert werden. 1 ml 0,1 n Na-methylatlösung entspricht 0,027034 g Tolbutamid und 0,027134 g Carbutamid. Das Carbutamid kann auch als Base in Aceton oder Eisessig mit 0,1 n Perchlorsäurelösung in Eisessig bestimmt werden, wobei 1 ml 0,1 n $HClO_4$ 0,027134 g Carbutamid entspricht. Bei visueller Titration dient Kristallviolett als Indicator. — Die potentiometrische Bestimmung wird mit zwei Antimonelektroden durchgeführt, von denen die Bezugselektrode in 0,1 n Salzsäure eintaucht und mit der zu bestimmenden Mischung durch eine Agarbrücke mit 5%iger Kaliumnitratlösung verbunden ist. — Die Verfahren eignen sich auch zur Untersuchung von Tabletten (Rastinon bzw. Invenol). Die Analysenfehler übersteigen nicht $\pm 1\%$ bei den reinen Substanzen, oder $\pm 2\%$ bei Tabletten.

[1] Československ. Farmac. **7**, 566—569 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag (ČSR). Z. Stejskal

Meprobamat. *Zur quantitativen Bestimmung von N-nichtsubstituierten Carbaminaten insbesondere von Meprobamaten* benutzen O. Cerri, A. Spialtini und U. Gallo[1] die Reaktion mit Natriummethylat, wobei im wasserfreien Milieu das Amid-Imid-Gleichgewicht zugunsten der Imidform verschoben wird. Es bildet sich ein Niederschlag von Natriumcyanat. — *Arbeitsweise.* 0,001—0,002 Äquivalente Carbaminat werden in 10 ml Pyridin gelöst. Man setzt dann 25 ml einer 0,1 n Natriummethylatlösung in Benzol-Methanol (siehe unten) zu und kocht 1 Std am Rückflußkühler. Genauso wird ein Blindversuch behandelt. Auf den Kühler wird ein Chlorcalciumtrockenrohr aufgesetzt. Nach Abkühlung titriert man mit 0,1 n Benzoesäurelösung in Benzol mit Thymolblau als Indicator. Aus dem Verbrauch multipliziert mit dem Äquivalentgewicht der Probe erhält man die vorliegende Carbaminatmenge. — Die 0,1 n *Natriummethylatlösung* erhält man durch Lösen von 2,4 g metallischem Natrium in 100 ml wasserfreiem Methanol. Das Reaktionsgefäß muß mit Eis gekühlt werden. Dann gibt man weitere 50 ml Methanol und 850 ml wasserfreies Benzol zu. Bei eintretender Trübung setzt man kleine Mengen Methanol zu. Man stellt die Lösung mit 0,1 n Benzoesäurelösung in Benzol ein. Thymolblau dient als Indicator.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **34**, 13—18 (1959). Inst. Serumtherapie „S. Belfanti", Mailand (Italien). B. Rossmann

Über die papierchromatographischen (p-chr) Eigenschaften von Meprobamat (Mb) machen M. Shimizu und S. Ichimura[1] folgende Angaben: Bei der p-chr Entwicklung zeigt Mb mit dem System *1* Butanol/Essigsäure/Wasser (4:1:5) den R_f-Wert 0,85 (Entwicklungsdauer 16 Std), mit *2* Cyclohexan/Essigsäure/Chloroform/Wasser (10:3:4:0,1) $R_f = 0{,}50$ (7 Std), mit *3* Toluol/Butanol (3:1), formamidgesättigt,

R_f = 0,43 (3 Std), mit *4* Xylol/Methyläthylketon (1:1), formamidgesättigt, R_f = 0,12 (3 Std) und mit *5* Phenol/Wasser 4:1 R_f = 0,89 (16 Std). Seine Trennung von Harnstoff(I) und Ammoniumchlorid(II) läßt sich mit dem System *1* durchführen, wobei die R_f-Werte für Mb 0,89, für I 0,46 und für II 0,22 betragen, während bei der p-chr Entwicklung mit System *5* die R_f-Werte Mb 0,89, I 0,66 und II 0,25 erhalten werden. Beide Entwicklungen dauern je 16 Std. Mit System *3* gelingt innerhalb von je 3 Std (R_f-Werte in Klammern) die Trennung des Mb (0,42) von Aminopyrin (0,85) und Acetphenetidin (0,78) oder von Aminopyrin (0,84), Sulpyrin (0) und Chininhydrochlorid (0,47), während mit System *4* in der gleichen Zeit Mb (0,12) und Reserpin (0,84) getrennt werden können. Die Sichtbarmachung von Mb geschieht durch Besprühen der P-chr mit Ehrlich-Reagens, einer 2%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Salzsäure, wobei Gelbfärbung auftritt.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 1183—1185 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Daiichi Seiyaku Co., Ltd. (Japan). K. Söllner

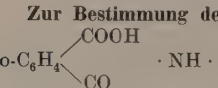
Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Meprobamat (Mb) in pharmazeutischen Präparaten haben S. Sakai, H. Mori und S. Ichimura[1] ausgearbeitet. — *Verfahren.* Zur Aufstellung einer Eichkurve (vgl. Original) versetzt man unter Eiskühlung 0,5, 0,8, 1,0, 1,5, 3,0 und 5,0 ml einer 10 mg Mb/ml enthaltenden methanolischen Lösung mit gleichen Mengen einer Lösung von 3,00 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 100 ml konz. Salzsäure, verdünnt alle Ansätze unter Umschwenken mit Methanol auf je 25 ml und bestimmt 5 min nach Zusatz des Reagenses die optische Dichte der Lösungen bei 416 mμ in einem Spektrophotometer. Auf analoge Weise ermittelt man die Extinktion der zu untersuchenden Lösung, beispielsweise des methanolischen Auszuges einer Mb-Tablette.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 1185—1188 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) K. Söllner

Die Bestimmung von 3-Acetylamino-4-hydroxyphenylarsonsäure in Arzneimitteln (Acetarsol, Acetylarsen, Purovagin) gründet J. Blažek[1] auf die Titration der bei der sauren Hydrolyse freigemachten primären Aminogruppen. — *Ausführung.* Etwa 250 mg der wirksamen Substanz (bzw. die entsprechenden Mengen von Injektionslösungen oder Tabletten) werden mit 30 ml 12,5%iger Salzsäure am Rückflußkühler 30 min gekocht, mit Hilfe von 40 ml konz. Salzsäure in ein Becherglas übergeführt, abgekühlt und mit 0,1 m Natriumnitritlösung potentiometrisch titriert. Das Ende wird mit Hilfe einer Platin- und einer Graphitelektrode, die direkt mit dem Galvanometer verbunden sind, durch einen dauernden Galvanometeranschlag angezeigt. 1 ml 0,1 n $NaNO_2$-Lösung entspricht 27,513 mg der Acetylaminohydroxyphenylarsonsäure oder 34,81 mg des entsprechenden Diäthanolaminsalzes, was nach dem Umrechnen 7,491 mg Arsen bedeutet.

[1] Československ. Farmac. **7**, 589—590 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag. Z. Stejskal

Zur Bestimmung des Arzneimittels Mercurit (Natriumsalz der Verbindung



mit 42,16% Hg) empfiehlt N. Z. Bruja[1] die Polarographie in einer Grundlösung von der Zusammensetzung: 16 g KCl, 12 g Citronensäure, 100 ml Wasser. Die bestausgebildeten Stufen werden im p_H-Bereich 1,5—5 erhalten, bei höheren p_H-Werten werden die Stufen deformiert und bei p_H 8 sind sie nicht mehr meßbar. Das Halbstufenpotential liegt bei — 0,35 V. —

Ausführung. Man versetzt 1,4 ml der zu analysierenden, etwa 0,0025 m Lösung von Mercurit in einem 100 ml-Meßkolben mit 38,6 ml Wasser und füllt mit dem Grundelektrolyt zur Marke auf. 5 ml dieser Lösung werden durch Einleiten von CO_2 vom Sauerstoff befreit und dann polarographiert. Die Analysenfehler liegen meist unter $\pm 1\%$. Theophyllin stört nicht.

[1] Rev. Chim. (Bukarest) **9**, 685—688 (1958) [Rumänisch]. (Mit dtsch., engl. u. franz. Zus.fass.) A. KURTENACKER

Die Bestimmung von Salazopyrin und Prontosil solubile wird von M. LAŠŤOVKOVÁ und A. VACKOVÁ[1] auf Grund der polarographischen Aktivität der Azogruppe durchgeführt. Salazopyrin ist die 5-(p)-2-Pyridylsulfamyl-(phenylazo)-salicylsäure, Prontosil solubile (Neo-prontosil) ist das Dinatriumsalz der p-(Acetylamino-7′-hydroxyl-1′-naphthylazo-2′)-benzolsulfonamid-3′,6′-disulfonsäure. Es wird in der Pufferlösung nach BRITTON-ROBINSON gearbeitet. Salazopyrin bildet bei p_H 9—10 im Konzentrationsbereich von 5—60 mg in 100 ml polarographische Stufen, deren Höhe von der Konzentration linear abhängig ist. — Der Luftsauerstoff wird auf bekannte Weise mit Stickstoff beseitigt und die Stufen werden bei der steigenden Spannung von 0—1 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) registriert. — Die Bestimmung von Prontosil solubile erfolgt bei p_H 7,95, sonst unter gleichen Umständen wie die von Salazopyrin.

[1] Československ. Farmac. **7**, 570—572 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag. Z. STEJSKAL

Die Sulfonamide Marbadal Bayer und Supronal Bayer (Gemisch von Marbadal und Debenal) können nach V. ŠPINKOVÁ und J. ČERNÝ[1] unter Anwendung einer argentometrischen Titration und einer Diazotitration bestimmt werden. Man versetzt mit überschüssiger Silbernitratlösung, wodurch der Schwefel der CS-Gruppe als Ag_2S gefällt wird. Im Filtrat wird der Ag-Überschuß mit Rhodanid titriert, die Aminogruppen werden durch Titration mit Nitritlösung erfaßt. — *Ausführung.* Etwa 0,75 g der Probe werden in 10%igem Ammoniak gelöst und mit diesem auf 25 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung pipettiert man 2mal je 10 ml in zwei 100 ml-Meßkolben, setzt je 25 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und 15 ml 50%ige Schwefelsäure zu und erwärmt die Lösungen eben zum Kochen. Nach dem Erkalten wird ein Meßkolben mit Wasser, der andere mit 25%iger Salzsäure zur Marke aufgefüllt. Beide Gemische werden filtriert. Vom ersten Filtrat — ohne HCl — werden 50 ml mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung visuell titriert. Vom zweiten Filtrat — mit HCl — werden 50 ml mit konz. Salzsäure versetzt und potentiometrisch mit $NaNO_2$ Lösung titriert (Pt- und Graphitelektrode). Im Supronal bestimmt man argentometrisch nur das Marbadal, während die Diazotitration beide Komponenten betrifft und nach dem Umrechnen die Menge des Debenal zu bestimmen ermöglicht. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 0,02087 g Marbadal; 1 ml 0,1 m $NaNO_2$-Lösung entspricht 0,04175 g Marbadal und 0,02643 g Debenal (Debenal + Marbadal = Supronal).

[1] Československ. Farmac. **7**, 591—593 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag. Z. STEJSKAL

Sulfathiazol(I), Sulfaäthylthiodiazol(II), Sulfadiazin(III) und Sulfamerazin(IV) werden aus Gemischen mit einem Fehler von weniger als $0{,}5\%$ spektrophotometrisch auf ihren Papierchromatogrammen nach einer von G. OLIVARI[1] mitgeteilten Arbeitsweise bestimmt. Das einfache empfindliche und exakte Verfahren ist für industrielle Routineuntersuchungen und zur Analyse pharmazeutischer Präparate geeignet. — *Arbeitsweise.* Das Sulfonamidgemisch löst man mit Hilfe von Ammoniak zu einer 1—2%igen Lösung, trägt eine entsprechende Menge auf

Whatman-Papier Nr. 1 auf, entwickelt mit Butanol/konz. Ammoniak/Wasser (40:10:50) absteigend 48—50 Std lang bei 20° C. Die R_f-Werte betragen für I 0,46, II 0,57, III 0,15 und IV 0,32. Die quantitative Bestimmung der Flecken erfolgt durch direkte Spektrophotometrie der Flecken bei den Wellenlängen ihrer maximalen UV-Absorption (I 257, II 260, III 240 und 255, IV 241 und 255 mμ). Man schneidet dazu die Chromatogramme in Form 4 cm breiter Längsstreifen, entsprechend jedem Flecken geschnitten, und zieht sie am Photometerspalt mit Hilfe des Spotometers vorbei. Als Blindprobe dient das mit dem Entwicklersystem behandelte Chromatographierpapier. Seine Absorption (A_H) (Kurve des Hintergrundes) zieht man von der des Chromatogramms ab. Man beginnt bei einem völlig substanzfreien Punkt des Streifens, wobei man das Gerät auf einen Absorptionswert als Nullwert nach Belieben einstellt. Die Absorption nimmt im Bereich des Sulfonamidtüpfels steil zu, um wieder nach Durchschreiten eines Maximums (A_{max}) auf den eingestellten Nullwert abzusinken. Zur graphischen Darstellung trägt man auf der Abszisse die Zählereinstellungen des Spotometers und auf der Ordinate die zugehörigen Absorptionswerte auf. Ist der Nullwert erreicht, wechselt man die Wellenlänge gemäß dem nun zu messenden Sulfonamidflecken und verfährt wie vor. Zur Auswertung der Ergebnisse errechnet man für jedes Sulfonamid getrennt die Fläche S, die begrenzt ist von der spektrophotometrisch erhaltenen Absorptionskurve und der Nullinie (Hintergrundskurve). Die Eichkurven sind Gerade. Man gelangt zu ihnen in der beschriebenen Weise, von den einzelnen Sulfonamiden ausgehend.

[1] Boll. chim. farmac. **97**, 552—559 (1958). Ist. Chemioterap. Ital., Mailand (Italien). H. Freytag

Bestimmung von Sulfamethoxypyridazin(I), Sulfathiazol(II) und Sulfadiazin(III). I. Napoli[1] beschreibt nach Besprechung der Nachweisreaktionen und allgemeinen Bestimmungsverfahren der 3 Sulfonamide [I ist durch ein spezifische Nachweisreaktion mit Gold(III)-chloridlösung (gelber, mit der Zeit rot werdender Niederschlag) gekennzeichnet] eine Methode, um alle 3 Stoffe nebeneinander zu bestimmen. Dazu wird die direkte bromometrische oder argentometrische Titration der 3 Verbindungen mit der Photocolorimetrie von I und III kombiniert. — *Arbeitsvorschrift.* Man löst etwa 0,100 g der Probe in 10 ml 1 n Salzsäure und füllt mit dest. Wasser auf 100 ml auf (Lösung A). Man versetzt 10 ml A mit 1 g Kaliumbromid und 5 ml konz. Salzsäure, verdünnt auf etwa 50 ml, taucht die beiden Pt-Elektroden ein und titriert nach der Dead stop-Methode mit 0,1 n Kaliumbromatlösung unter magnetischem Rühren, bis der Zeiger des Mikroamperemeters konstante Abweichung erreicht hat. Die Temperatur bleibt zwischen 15 bis 25° C auf den Titrationsverlauf ohne Einfluß. Der Bromverbrauch beträgt für I 4 Atome, für II 5 Atome, für III 6 Atome. 1 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung entspricht also 0,007007 g I, 0,005106 g II bzw. 0,004171 g III. Die Methode ist auch zur Betriebskontrolle geeignet. — Die *argentometrische Bestimmung* erfolgt nach L. Kum-Tatt[2]. — *Direkte Bestimmung von I, II und III in einer Probe.* a) Man titriert, wie beschrieben, das I-II-III-Gemisch und verbraucht A ml 0,1 n Kaliumbromatlösung je 100 g Gemisch. b) I ermittelt man in 0,50—1 g gepulverter Probe (Tablette), die man im 100 ml-Meßkolben in mit Wasser gesätt. n-Butanol löst, und damit zur Marke auffüllt. Man filtriert die citronengelbe Lösung und mißt die Extinktion bei 420 mμ. Im Mengenbereich von 0,05—1% ist das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Den so gewonnenen Wert rechnet man in Millilitern 0,1 n Bromat- (oder 0,05 n Silbernitratlösung) um: B ml. c) Die *photocolorimetrische III-Bestimmung* beruht auf der Reaktion mit *2-Thiobarbitursäure.* Während I und II nicht merklich reagieren, liefert III mit dem Reagens eine Rotfärbung.

Die Reagenslösung stellt man durch Auflösen von 5 g aus Wasser umkristallisierter 2-Thiobarbitursäure in 5 ml 4 n Natronlauge und Verdünnung mit Wasser zu 500 ml her; diese Lösung vereinigt man mit 250 ml Pufferlösung (37 g Natriumcitratdihydrat + 32 ml konz. Salzsäure + Wasser bis 250 ml) und stellt genau auf p_H 2,0 ein. Eine Einwaage von etwa 0,1 g des Sulfonamidgemisches versetzt man mit 50 ml 1 n Salzsäure. Man schüttelt zeitweise um (10 min), filtriert falls erforderlich und füllt auf 100 ml auf. 5 ml dieser Lösung versetzt man mit 7,5 ml 1 n Salzsäure und ergänzt zur 100 ml-Marke. 1 ml der verdünnten Lösung wird mit 10 ml Reagenslösung in einem Reagensglas mit Schliffstopfen 1 Std in einem Wasserbad von 100° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Extinktion bei 532 mμ gegen 0,1 n Salzsäure gemessen. Unter den gleichen Bedingungen mißt man eine Lösung von reinem III. Den erhaltenen Wert rechnet man auf Milliliter Bromat-(oder Silbernitrat-)lösung um: C ml. Die Differenz A—(B + C) liefert die Milliliter Bromat- (oder Silbernitrat-)lösung, die zur Berechnung der II-Menge erforderlich ist.

[1] Boll. chim. farmac. **97**, 544—551 (1958). Lab. Chim. Frosinone (Italien). — [2] Analyst **82**, 185 (1957); vgl. diese Z. **160**, 319 (1958). H. Freytag

Benzochinon-guanylhydrazon-thiosemicarbazon („Iversal"-Bayer) ist nach V. Špinková[1] in dem weiten p_H-Bereich von 2,3—12 polarographisch reduzierbar. In 2 n Natronlauge ist auch eine anodische Stufe festzustellen, die sich aber für die analytische Bestimmung nicht eignet. Diese erfolgt vielmehr am besten auf Grund der kathodischen Reduktion in 2 n Natronlauge. Die Stufenhöhe ist im Bereich von 5—25 mg in 100 ml von der Konzentration linear abhängig. — *Ausführung.* Man löst etwa 2 g gepulverte Tabletten unter gelindem Erwärmen in 0,2 n NaOH-Lösung zu einem Volumen von 50 ml, läßt die Tablettenzusätze sich absetzen, pipettiert dann 2,5 ml ab und füllt mit Wasser auf 10 ml auf. In dem Gefäß nach Kalousek mit getrenntem Boden wird nach Beseitigung des Sauerstoffs mit Hilfe von Stickstoff von —0,2 bis —1,0 V polarographiert. Das Halbstufenpotential (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) liegt bei —0,78 V. Es wird an Hand einer Eichkurve ausgewertet.

[1] Československ. Farmac. **7**, 572—575 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag (ČSR). Z. Stejskal

Die Bestimmung von Phenylquecksilber(II)-acetat (PQA) durch Titration mit Salzsäure im nichtwäßrigen Medium und nach der alkalimetrischen Methode wird von K. K. Kundu und M. N. Das[1] in Fortführung der Arbeiten von K. F. Sporek[2] auf Stör- und Fehlerquellen hin untersucht. Reines PQA in alkoholischem oder glykolischem Medium gibt mit 0,01 n Salzsäure in Butanol sowohl mit Thymolblau als Säure-Base-Indicator als auch mit dem Quecksilberreagens Diphenylcarbazid (Violett nach Farblos) gute Ergebnisse. Bei Verwendung von Eisessig ist Dithizon brauchbar. In Gegenwart von basischen Verbindungen versagt Thymolblau, während Diphenylcarbazid geeignet ist. Bei Anwesenheit von Natriumacetat allerdings gibt auch dieses Reagens keinen scharfen Endpunkt. Hier wird die Probe in Propylenglykol-Chloroform gelöst und mit Perchlorsäure gegen Bromphenolblau (Blau nach Gelb) titriert. Der Säureverbrauch entspricht dem Natriumacetat. Durch Zugabe von Natriumchlorid wird aus dem PQA in stöchiometrischer Reaktion die entsprechende Menge Na-acetat frei, die wiederum mit Perchlorsäure bestimmt wird und den Gehalt an PQA anzeigt. Die Störung durch Quecksilber(II)-acetat wird durch eine Doppeltitration eliminiert. Die Probe wird dazu in Methanol gelöst und ein aliquoter Teil mit Salzsäure titriert (Thymolblau). Ein zweiter Anteil wird mit einigen Tropfen Styrol versetzt, das mit Quecksilber(II)-acetat ein Acetoxyderivat gibt[3]. Nach 10 min wird ebenfalls mit Salzsäure titriert. Die Differenz der

beiden Titer gibt direkt den Hg(II)-acetatanteil und damit auch das PQA. — Die alkalimetrische Bestimmung des PQA in Gegenwart von Aceton[4] und Harnstoff[5] gibt ebenfalls gute Werte. Vorteilhaft benutzt man an Stelle von Kaliumjodid zur Umsetzung besser Natriumthiosulfat. Natriumacetat stört bei dieser Methode nicht. Die Störung durch Chlorid wird durch Verwendung von wäßrigem Alkohol umgangen. Quecksilber(II)-acetat stört grundsätzlich, kann jedoch durch eine analoge Doppeltitration wie oben mit 0,01 n Salpetersäure ausgeschaltet werden. Die mitgeteilten Ergebnisse sind gut.

[1] Sci. and Cult. **23**, 660—662 (1958). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). — [2] Analyst **81**, 474 (1956); vgl. diese Z. **156**, 74 (1957). — [3] Das, M. N.: Analyt. Chemistry **26**, 1086 (1954); vgl. diese Z. **145**, 307 (1955). — [4] Das, M. N.: Analyt. Chemistry **25**, 1406 (1953); vgl. diese Z. **145**, 51 (1955). — [5] Palit, S. R., u. G. R. Somayajulu: Analyt. Chemistry **27**, 1331 (1955); vgl. diese Z. **150**, 224 (1956).

E. Bankmann

Die gaschromatographische Bestimmung von Eucalyptol in drei verschiedenen Eucalyptus- und drei Niaouli-Essenzen beschrieben L. Domange und S. Longuevalle[1]. Als innerer Standard wurde hierzu Cyclohexanol verwendet. Die Trennsäule war 1,70 m lang, sie hatte einen inneren Durchmesser von 8 mm. Die stationäre Phase bestand aus Silicon E 301 (mit 30% auf Celite aufgetragen). Die Arbeitstemperatur betrug 160° C, als Trägergas diente Stickstoff.

[1] Ann. pharmac. franç. **16**, 557—561 (1958). Lab. Nat. Santé publ. (Frankreich).

D. Jentzsch

Die Bestimmungsmethode für N_1-Methylnicotinsäureamid, dem hauptsächlichsten Endprodukt des menschlichen Nicotinsäureamidstoffwechsels, nach J. W. Huff und A. W. Perlzweig[1] wird von B. Gassmann und A. Scheunert[2] eingehend untersucht und verbessert. Nach der angegebenen *Arbeitsweise* werden 5—12 ml Harn mit 3 ml Eisessig angesäuert und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. 20 ml davon gibt man über eine Wofatitsäule von 100 mm Höhe und 10 mm ⌀, mit der Durchflußgeschwindigkeit: von 2 ml/min. Anschließend wird die Säule zweimal mit Wasser gewaschen. Man eluiert 4—5 mal mit je 10 ml essigsaurer Kaliumchloridlösung (25%ig in 3%iger Essigsäure); das Filtrat wird mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Drei 25 ml-Meßkolben werden mit T (Test), B (Blindwert) und S (Standard) bezeichnet. In jedes Kölbchen gibt man 4 ml Eluat, zu T und B weiterhin 1 ml Wasser und zu S 1 ml Standardlösung (62,7 mg N_1-Methylnicotinamidchlorid werden in 1 l 0,1 n Salzsäure gelöst; 10 ml davon werden mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt; diese Arbeitslösung enthält 1 μg/ml). Dann läßt man unter Schütteln schnell 2,5 ml Aceton und 1 ml 6 n Natronlauge in die Kolben T und S fließen und läßt sie 20 min bei 20° C stehen. In den Kolben B gibt man zunächst 1 ml 6 n Natronlauge, erhitzt 5 min bei 100° C, kühlt auf 20° C ab, setzt 2,5 ml Aceton zu und läßt ebenfalls 20 min stehen. Dann säuert man mit 1,6 ml 6 n Salzsäure an und läßt 5 min stehen. Nach Zugabe von 5 ml Kaliumdihydrogenphosphatlösung (20%, g/v) füllt man auf 25 ml auf. Die Fluorescenz wird bei 360—370 mμ lichtelektrisch gemessen. Die Berechnung erfolgt nach der Formel: $(T\text{-}B) \cdot 62{,}5/(S\text{-}T)$ μg/Ausgangsmenge Harn. — Die Austauschersäule wird aktiviert, indem man 100 ml Wofatit KPS 200 (VEB Wolfen) 12—14 Std unter 0,1 n Salzsäure stehen läßt, dann dekantiert und mit heißer (80° C) Salzsäure wäscht. Darauf wird der Austauscher 30 min bei 80° C unter Kaliumchloridlösung (siehe oben) gehalten. Anschließend behandelt man ihn 2 Std mehrmals mit heißer 0,1 n Salzsäure und wäscht ihn schließlich mit heißem Wasser chloridfrei. Den aktivierten Wofatit bewahrt man unter Wasser auf.

[1] J. biol. Chemistry **167**, 157 (1947). — [2] Pharmazie **13**, 515—521 (1958). Inst. Ernähr. Potsdam-Rehbrücke, Akad. Wiss. Berlin.

B. Rossmann